Ueber die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch ammoniakalische Kupferoxydlösung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

HERBERT FESSLER
aus HALLE (SAALE).

Halle (Saale)
Buchdruckerei Heinrich John
1927.

Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. Vorländer.

Korreferent: Prof. Dr. Weitz.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544302_0339

Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung 7

B. Versuche 17

1. Qualitative Versuche 17

2. Quantitative Versuche mit ammoniakalischer Kupfer II-Sulfatlösung und Wasserstoffsuperoxyd . 18

3. Versuche über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und ammoniakalischer Kupferoxydlösung 21

a) Einfluß der Konzentration des Ammoniaks . . . 27

b) Einfluß der Konzentration der Kupferlösung . . 29

4. Versuche mit anderen Metallsalzlösungen 30

5. Versuche zur Darstellung von Kupferoxydul-Superoxyd 33

6. Quantitative analytische Versuche zur Ueberführung von Kupfersulfür in Kupferoxyd . . . 49

Literaturverzeichnis.

Name des Autors	Originalliteratur	Referat des Centralblattes
P. Jannasch	Ber. 26, S. 2329.	
O. Loew	J. p. Chemie II, 18, S. 298.	
Schönbein	J. p. Chemie I, 84, S. 709 [1861].	
W. Traube	Ber. 43, S. 763.	C. 1910 I b. 1826.
W. Traube	Ber. 18, S. 1887.	
R. Schenk u. F. Vorländer	Z. f. angew. Chemie 27, 1, S. 291 [1914].	
Berthelot	Ann. Chim. Chys. [7] 11, S. 217—22.	C. 1897 II. S. 16.
Berthelot	Ann. Chim. Phys. 21, S. 164.	C. 1880, S. 257.
Berthelot	Ann. Chim. Phys. [7] 11, S. 223—32.	C. 1897 II, S. 17.
Berthelot	Compt. rend. 132, S. 897—904.	C. 1901 I, S. 1086.
C. Robertson	J. am. Ch. Soc. 47, S. 1299.	C. 1925 II, 1, S. 635.
Müller	Z. f. Elektrochemie Bd. 32, Nr. 2.	
Tryhorn u. Jessop	J. Ch. Soc. London 127, S. 1320.	C. 1925 II, 2, S. 1330
H. Wieland	Ann. 434, S. 185.	
M. Traube	Ber. 18, S. 1887.	
Loewe	Z. f. analytische Chemie 22, S. 495.	
Moser	Z. f. anorg. Ch. 105, S. 112.	
Bredig u. Walton	Z. f. phys. Ch. 47, S. 185—222.	

Theoretischer Teil.

A. EINLEITUNG.

In einer Abhandlung von Paul Jannasch (Ber. 26 S. 2329) wird anläßlich der Beschreibung von Versuchen zur quantitativen Bestimmung von Kupfer als Kupfersuperoxyd mit Hilfe der Fällung durch Wasserstoffsuperoxyd aus ammoniakalischer Kupfersulfatlösung erwähnt, daß bei Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds die Lösung sehr heftig aufschäumt. Es findet sich dort aber keinerlei Angabe über die Zusammensetzung des Gases.

Schon O. Loew hat das Verhalten einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung studiert[1]) und zwar besonders auf ihre Wirkung als Oxydationsmittel. Er fand dabei, als er die Lösung mit gasförmigem Sauerstoff behandelte, daß die Kupferlösung bei dieser Behandlung das Ammoniak zu Nitrit bzw. salpetriger Säure oxydierte. In weiteren Versuchen fand er, daß die Lösung die Fähigkeit besitzt, z. B. unterschwefligsaures Natron sowie organische Körper wie Harnsäure, Kreatin und Glykokoll zu oxydieren. Auch die allmähliche Veränderung der Fehlingschen Lösung führt er auf eine Oxydation der Weinsäure vermittels des Kupfers zurück.

Als Grund für diese Erscheinungen nimmt er die Bildung eines höheren Oxyds des Kupfers an, dessen direkter Nachweis ihm allerdings nicht gelang. Beim Zusatz von Schwefelsäure zu Kupferoxyd-Ammoniak erhielt er einen deutlichen Geruch nach Ozon, was wohl auf das Vorhandensein eines Peroxyds schließen läßt. Er erklärt so eine schon vorher von Schönbein[2]) gemachte Annahme, daß „das Kupfer im metallischen wie oxydierten Zustande die Fähigkeit besitze, den Sauerstoff zur Nitrifikation zu veranlassen."

[1]) J. p. Ch. II. 18, S. 298.
[2]) J. p. Ch. 84, S. 709. 1861.

W. Traube[3]) untersucht das Verhalten von alkalischen Lösungen von Polyhydroxylverbindungen wie Glycerin, Mannit und Glykol gegen Luftsauerstoff zunächst ohne irgendwelchen Zusatz und findet, daß der Luftsauerstoff ohne Einfluß auf die Körper ist. Setzt man aber zu diesen Lösungen metallisches Kupfer oder eine Lösung von Cuprihydroxyd hinzu, so erfolgt, am besten bei einer Temperatur von 60—70 °, eine Absorption von Sauerstoff und Oxydation der betreffenden Körper (Bildung von Ameisensäure). Auch Lösungen von Cuprihydroxyd in Methylamin und in alkalischer Glykokollösung nehmen bei dieser Temperatur Sauerstoff auf unter Oxydation der organischen Verbindungen zu Formaldehyd bzw. Oxalsäure. Er nimmt an, daß in all diesen Lösungen komplexe Kupferverbindungen der betreffenden Amine usw. vorhanden sind, die sich dann oxydieren. Für alle diese „Autoxydationen" ist eine gewisse Hydroxylionenkonzentration erforderlich. Den Mechanismus der Reaktion stellt er sich unter Zugrundelegung der etwaigen Bildung eines Peroxyds des Kupfers so vor, „daß die Complexverbindung der betreffenden Körper mit dem Kupfer zunächst am Kupfer Sauerstoff aufnimmt", und daß das so gebildete Superoxyd des Kupfers seinen Sauerstoff auf den anderen Teil des Moleküls überträgt. W. Traube ergänzt diese Versuche in einer zweiten Mitteilung.[4])

Um nun einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung zu liefern, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer Versuche gemacht, die merkwürdige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, die, wie oben angeführt, Jannasch nebenbei beobachtete, aufzuklären.

Wir führten die ersten Versuche so aus, daß wir eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung unbestimmter Konzentration mit einer abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxydlösung zusammenbrachten. Das entwickelte Gas, dessen Menge annähernd der Zersetzungsgleichung $2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$ entsprach, drückten wir dann in eine mit alkalischer Pyrogallol-

[3]) B. 43, S. 763; 1910. C. 1910 I b. 1826.
[4]) B. 44, 3141.

lösung gefüllte Hempelsche Pipette. Bei allen Versuchen dieser Art konnten wir feststellen, daß nur ein praktisch ganz zu vernachlässigender Teil des Gases nicht absorbiert wurde. Das entwickelte Gas war also nahezu reiner Sauerstoff.

Nun handelte es sich darum, festzustellen, wie die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die ammoniakalische Kupfersulfatlösung vor sich geht. Wir haben zu diesem Zweck die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Um die Versuchsfehler möglichst auszuschalten, die sich aus der wechselnden Temperatur des Zersetzungsgefäßes, aus der Oberflächenwirkung der Gefäßwände und auch aus der verschiedenen Intensität des Schüttelns ergaben, arbeiteten wir im Gegensatz zu Henry Walton,[5]) der seine Zersetzungsgefäße maschinell dauernd schüttelte, als er den Einfluß von Jodionen auf Wasserstoffsuperoxyd bei einer Versuchstemperatur von 25° C studierte, so, daß wir das Reaktionsgefäß in ein Wasserbad stets gleicher Temperatur (7—8°) setzten und das Schütteln nur einmal zu Anfang unter Wasser vornahmen, um die Reagentien zu mischen, dann aber die Reaktion ohne weitere Berührung des Zersetzungsgefäßes verlaufen ließen. Hierdurch wird allerdings der Fehler nicht vermieden, der aus einer Uebersättigung der Lösung an Sauerstoff hervorgeht.

In einer Abhandlung „Ueber den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd und Natriumperborat in alkalischen Lösungen“[6]) untersuchen R. Schenck, F. Vorländer und W. Dux den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds und des Natriumperborats und die Mittel, diese Verbindungen vor dem Zerfall in alkalischen Lösungen zu schützen. Sie arbeiteten im Gegensatz zu uns bei einer Temperatur von 60—80° und ließen das Wasserstoffsuperoxyd sich in alkalischer Lösung, zu deren Herstellung Natriumacetat, sekundäres Natriumphosphat, Natronlauge und andere verwendet wurden, zersetzen. Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde in bestimmen Zeiträumen die Reaktionsmischung herauspipettiert und mit Kaliumpermanganat titriert. Sie fanden nun, daß die Zersetzungs-

---

[5]) Z. f. phys. Ch. 47, S. 185.
[6]) Z. f. angew. Ch. 27, 1, S. 291. [1914.]

geschwindigkeit dabei abhängig ist von der Konzentration der Hydroxylionen, die den Zerfall begünstigen. Sie schließen also, daß der Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds stark beschleunigt wird, sobald die Konzentration der Hydroxylionen eine bestimmte Grenze überschreitet.

Was nun meine Beobachtungen in dieser Hinsicht anbetrifft, so habe ich gefunden, daß die Reaktion bei einem sehr geringen Gehalt an Ammoniak recht langsam verläuft, bei einem mäßigen Gehalt an Ammoniak schon sehr beschleunigt wird, und daß sie bei einem hohen Gehalt an Ammoniak wieder starke Verzögerung zeigt. (Siehe Vers. Tabelle IV.) Bezüglich des Einflusses der Konzentration der Kupferlösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich sagen, daß diese bei geringer Konzentration stark herabgemindert wird. (Siehe Vers. S. 29.) Steigert man die Konzentration des Kupfers zu bestimmten Grenzen, (siehe Vers. Tabelle V) so kann von einer der Konzentration des Kupfers proportionalen Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr gesprochen werden. Die Zersetzung erfogt schließlich momentan.

Es wurde dann versucht, für den Reaktionsverlauf Konstanten zu errechnen nach der Formel für monomolekulare Reaktionen:

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \log \frac{A}{A-x} = K.$$

ϑ ist die Zeit in Minuten.

A ist das Gesamtvolum des zu erwartenden Sauerstoffs bzw. des erhaltenen.

x ist die mit der Zeit ϑ entwickelte Menge Sauerstoff.

Sollte die Zersetzungsreaktion eine monomolekulare sein, etwa nach der Gleichung $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$, so hätten sich konstante Zahlen errechnen lassen müssen. Es ergab sich, daß wir bei der Berechnung einiger Versuchsergebnisse Zahlen für K erhielten, die durchaus als Konstanten anzusprechen sind, so daß dieses für einen monomolekularen Verlauf der Reaktion sprechen könnte. Berechneten wir aber die Konstanten nach der Formel für bimolekularen Verlauf:

$$K = \frac{x}{A(A-x)\,\vartheta}$$

(die Bedeutung der Buchstaben ist die gleiche wie in der vorhergehenden Formel), so erhielten wir auch hier bei einigen Versuchen konstante Zahlen für K. Es ist also auf diese Weise nicht möglich, mit Sicherheit das Ergebnis im monomolekularen oder bimolekularen Sinne zu entscheiden. Auch nach einer zweiten für monomolekulare Reaktionen geltenden Formel:

$$K = \frac{\frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}}{0{,}4343},$$

in der C_1 und C_2 die für zwei aufeinanderfolgende Ablesungen zur Zeit ϑ_1 und ϑ_2 geltende Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds bedeutet, konnte aus den für K erhaltenen Werten keine bestimmte Entscheidung getroffen werden. Wahrscheinlich geht die Reaktion streckenweise mono- und bimolekular vor sich. Bezüglich des Mechanismus der Reaktion neigen wir zu der Annahme, daß sich intermediär aus dem Wasserstoffsuperoxyd ein Peroxyd bildet, von dem wir annehmen müssen, daß es in Lösung bleibt und sich allmählich unter der Einwirkung des Ammoniaks in Kupferoxyd und Sauerstoff zersetzt. Welcher Zusammensetzung dieses Peroxyd ist, läßt sich nicht entscheiden. Schon Berthelot[7]) hat im Jahre 1897 Beobachtungen gemacht über die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Silberoxyd, welches aus Silbernitrat und Kalilauge dargestellt wurde. Es ergab sich dabei folgendes: Wenn gleich am Anfang der Reaktion ein Ueberschuß von Silberoxyd und freiem Alkali vorhanden ist, so kann ein Teil des Oxyds freien Sauerstoff liefern, welcher aus der Zersetzung eines intermediär gebildeten Sesquioxyds (Ag_4O_3) stammt. Diese Menge Sauerstoff addiert sich zu dem aus einem anderen Teile des Wasserstoffsuperoxyds gebildeten Sauerstoff.[8])

Bei der Untersuchung des Einflusses von Ammoniak an Stelle von Kalilauge[9]) kommt er zu dem Schluß, daß das in

[7]) C. 1897, 2, S. 16.
[8]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. 21, S. 164. C. 1880, 257.
[9]) Ann. Chim. Phys. [7] 11, S. 223—32. C. 1897, II, S. 17.

Ammoniak gelöste Silberoxyd sich ganz anders gegen Wassersuperoxyd verhält. Bei dieser Reaktion zersetzt sich das durch Einwirkung einer zum Lösen des gefällten Oxyds ungenügenden Menge Ammoniak auf Silbernitrat gewonnene Silberoxyd teilweise gleichzeitig mit dem Wasserstoffsuperoxyd unter Abscheidung von kristallisiertem Silber und unter Bildung von Sauerstoff. Die Bildung des oben erwähnten Sesquioxyds wird hier nicht angenommen. In einer späteren Arbeit[10]) kommt denn B. zu dem Schluß, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd sich zuerst ein Superoxyd bildet (Ag_2O_2), welches teilweise in Silber und Sauerstoff zerfällt, und daß gleichzeitig sich ein Teil des Superoxyds weniger vollständig zu Silberoxyd zersetzt, der dann wieder mit dem Superoxyd Ag_2O_2 ein Sesquioxyd Ag_4O_3 ergibt. Auch hier wird also die Bildung eines höheren Oxyds des Katalysators angenommen. Auch in der auf S. 9 angeführten Arbeit über „Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds“ nimmt J. H. Walton jr. ein Zwischenprodukt an, dessen Bildung er an der Sauerstoffentwicklung nach Gleichung II mißt, und zwar ein Hypojodit K J O.

I. $H_2O_2 + J' = H_2O + JO'$ (meßbar)
II. $H_2O_2 + JO' = H_2O + O_2 + J'$ (unmeßbar schnell).

Anläßlich einer Abhandlung über die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf eine ammoniakalische Lösung von zweiwertigem und einwertigem Kupfer untersucht Müller[11]) die hierbei nachgewiesene Bildung von Nitrit. Er stellt dabei fest, ebenso wie Loew, daß in Ammoniak gelöstes zweiwertiges Kupfer die Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit vermittelt. Weit mehr wird diese Oxydation begünstigt durch eine ammoniakalische Lösung von einwertigem Kupfer. Hierbei handelt es sich allerdings nicht um eine streng katalytische Wirkung des einwertigen Kupfers, da es dabei gleichzeitig in zweiwertiges übergeht. In den beiden angeführten Fällen, wie auch bei Anwesenheit von metallischem Kupfer, das dann

[10]) Vgl. C. 1901, I, S. 1086.
[11]) Z. f. Elektrochemie Bd. 32, Nr. 2.

einwertiges und zweiwertiges liefert, nimmt Müller die Bildung eines Cu_2O_3 an.

Da sich aber, wie wir festgestellt haben, bei Zugabe von genügend Wasserstoffsuperoxyd zur ammoniakalischen Kupfersulfatlösung Cupriperoxyd bildet und da, wie schon früher von Jannasch[12]) festgestellt wird, bei Anwesenheit von geringen Mengen Ammoniak sich Cupriperoxyd CuO_2 bildet, kommen wir zu dem Ergebnis, daß sich auch bei unserer Reaktion intermediär Cupriperoxyd bildet, das sich dann wieder in Kupferoxyd und Sauerstoff zersetzt. Der Vorgang wäre schematisch etwa so zu deuten:

1. $CuO + H_2O_2 \longrightarrow CuO_2 + H_2O$
2. $2\,CuO_2\ (+ NH_3) \longrightarrow 2\,CuO + O_2\ (+ NH_3)$

Gestützt wird diese Annahme noch dadurch, daß, wie wir fanden, ein aus Ostscher Lösung (aus Kupfersulfat und Kaliumbikarbonat und Kaliumkarbonat) gefälltes Cupriperoxyd sich in konzentriertem Ammoniak mit brauner Farbe löst, die dann unter Gasentwicklung über gelb und grün in blau übergeht. Auch C. Robertson[13]) nimmt gelegentlich der Beschreibung von Versuchen über die Einwirkung von Kupfer- und Eisensalzen im Gemisch auf Wasserstoffsuperoxyd die Bildung von Cupriperoxyd an. Wir machten dann noch Versuche mit ammoniakalischen Lösungen anderer Metalle und Wasserstoffsuperoxyd und fanden bei Silberlösung eine Abscheidung von Silber unter schwacher Gasentwicklung, bei Magnesiumhydroxyd keine, bei Zink, Cadmium, Quecksilber, Aluminium (bei Anwesenheit von Kaliumhydroxyd), Zinn und Chrom eine sich erst allmählich zeigende Gasentwicklung. Gibt man zu einer Manganlösung Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, so bildet sich erst Mangansuperoxyd, das dann seinerseits das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Bei einer Mischung von Ferrichlorid und Ammoniak wirkt das ausgeschiedene Ferrihydroxyd zersetzend. Löst man das durch Zugabe von Ammoniak zu einer Nickellösung gefällte Nickelhydroxyd im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auf, so zeigt sich bei Zugabe von

[12]) Ber. 26, S. 2329.
[13]) J. am. Ch. Soc. 47, S. 1299.

Wasserstoffsuperoxyd eine ziemliche Gasentwicklung, doch bei weitem nicht so stürmisch, wie bei der Kupferoxydlösung. Auch bei Ostscher Lösung scheidet sich sofort Cuprihydroxyd aus, das dann das Wasserstoffsuperoxyd stürmisch zersetzt.

Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch ammoniakalische Cobaltlösung ist von Tryhorn und Gilbert Jessop[14]) aufgeklärt worden. Sie fanden, daß die katalytische Zersetzung im ersten Stadium der Reaktion einen Abfall, dann ein Minimum und schließlich ein Ansteigen der Aktivität zeigt. Sie fanden ferner, daß die Aktivität mit wachsender Ammoniakkonzentration steigt. Außerdem stellten sie fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls von der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds abhängig ist. Diese letztere Frage haben wir nicht ausdrücklich untersucht, können aber im Anschluß hieran noch betonen, daß wir bei den, allerdings geringen, Schwankungen unserer Wasserstoffsuperoxydkonzentration eine hierauf zurückführbare Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht bemerkten.

Wenn wir nun nach den obigen Ausführungen zu dem Ergebnis kommen, daß sich bei den besprochenen Reaktionen intermediär ein Cuprisuperoxyd bildet, dessen Zerfall in Oxyd und Sauerstoff gemessen wurde, so ist doch dabei zu beachten, daß auch die Möglichkeit der Bildung eines Superoxyds des einwertigen Kupfers daneben durchaus in Betracht zu ziehen ist. Bekanntlich hat das Wasserstoffsuperoxyd sowohl oxydierende als auch reduzierende Wirkung, und es wäre denkbar, daß sich ein Cuproperoxyd bildet, das allerdings äußerlich nicht in Erscheinung treten würde. Man könnte also erwarten, daß das vorhandene Kupfer abwechselnd zu Cupriperoxyd oxydiert und zu Cuprosalz reduziert wird. Als Verbindung des reduzierten Kupfers mit dem Wasserstoffsuperoxyd wäre dann ein Cuproperoxyd zu erwarten. Die Isolierung eines solchen Cuproperoxyds beschlossen wir, allerdings auf anderem Wege, zu versuchen.

In einer Arbeit von H. Wieland[15]) „Ueber den Mechanismus der Oxydationsvorgänge“ werden Versuche beschrieben,

[14]) J. Ch. Soc. London 127, S. 1320.
[15]) Ann. 434, S. 185.

die durch Schütteln einer wässerigen Lösung von Carbonsäuren und Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer gemacht wurden. W. stellt dabei fest, daß die Carbonsäuren sehr stark und schnell zu Kohlendioxyd oxydiert werden. Dabei nimmt er die intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und des Cuprosalzes der Säuren an, analog der von M. Traube[16]) festgestellten Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beim Schütteln von Kupferspänen mit verdünnter Schwefelsäure an der Luft. Ein aus dem Wasserstoffsuperoxyd und Cuprosalz gebildetes Cuprosuperoxyd soll dann die Oxydation bewirken. Die Isolierung dieses Cuproperoxyds gelang Wieland nicht.

Da nun bei einem Vorversuche zwischen Wasserstoffsuperoxyd und rotem sowie gelbem Kupferoxydul sich eine starke Gasentwicklung zeigte, die auf eine Reaktion zwischen beiden Komponenten hindeutete, zumal sich bei letzterem die Farbe von gelb in grün wandelte, glaubten wir am besten unser Ziel zu erreichen, indem wir Wasserstoffsuperoxyd auf Kupferoxydul einwirken ließen. Wir taten dieses unter verschiedenen Bedingungen sowohl mit rotem als auch mit gelbem pulvrigem oder schleimigem Kupferoxydul. Außerdem arbeiteten wir teils bei Zimmertemperatur, teils bei Eiskühlung und verwendeten dabei Wasserstoffsuperoxyd verschiedener Konzentration. Diese Reakionen verliefen unter Erwärmung und stürmischer Gasentwicklung. Beim Versetzen der Reaktionsprodukte mit verdünnten Säuren zeigte sich Gasentwicklung und Abscheidung von Kupfer. Da außerdem einige Analysen einen Gehalt an Superoxydsauerstoff als wahrscheinlich erscheinen ließen, wurde nach diesen Methoden weitergearbeitet. Leider zeigte sich aber bei eingehender Untersuchung, daß das Reaktionsprodukt stets ein Gemisch wechselnder Zusammensetzung war. Besonders entscheidend war in dieser Richtung ein Versuch, bei dem wir in gewissen Abständen während der Reaktion Tüpfelproben mit Schwefelsäure und Titandioxyd machten. Bei Beginn der Reaktion bemerkten wir eine Abscheidung von Kupfer und keine Peroxydreaktion, später dann umgekehrt positive Titanreaktion und keine Kupferabscheidung

---

[16]) B. 18, S. 1887.

mehr. Bei einem etwa vorhandenen Cuprosuperoxyd hätte man zu gleicher Zeit eine Abscheidung von Kupfer und eine positive Probe auf Wasserstoffsuperoxyd erwarten müssen. Es liegt also der Schluß nahe, daß das Produkt ein Gemisch aus Kupferoxydul, Kupferoxyd und Cupriperoxyd war, wenn wir dem Wasserstoffsuperoxyd nicht Zeit genug ließen, alles Kupferoxydul zu Cupriperoxyd zu oxydieren oder zu zersetzen, sondern vorher filtrierten. Bei genügend langer Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds wurde alles Kupferoxydul in Cupriperoxyd übergeführt, das sich als dunkelgrüner Niederschlag zeigte. Faßt man nun den Vorgang in der Gleichung:

$$Cu_2O + CuO_2 \rightarrow 3\,CuO$$

zusammen (beim Tüpfeln mit Titanschwefelsäure), so kann man annehmen, daß beim Vorhandensein eines Ueberschusses an Cuprooxyd gegenüber dem Cupriperoxyd bei Zusatz der Schwefelsäure eine Ausscheidung von Kupfer stattfindet und die Titanprobe ausbleibt, weil das aus der kleinen Menge Cupriperoxyd gebildete Wasserstoffsuperoxyd von der großen Menge Kupfermetall verbraucht wird. Im umgekehrten Falle gibt das überschüssige Cupriperoxyd eine positive Titanprobe.

Wir konnten also auf diesem Wege nicht die Bildung eines Cuproperoxyds nachweisen, sondern mußten auf Grund unserer Versuche und Analysenergebnisse zu dem Schluß kommen, daß das Reaktionsprodukt stets ein Gemisch von Kupferoxydul, Kupferoxyd und Cupriperoxyd ist.

Praktischer Teil.

B. Versuche.

1. Versuche zur Aufklärung der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch ammoniakalische Kupferoxydlösung.

Die zunächst angestellten qualitativen Versuche und ihre Ergebnisse sind folgende:

1. Rotes Kupferoxydul gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine Gasentwicklung.
2. Kupferoxyd gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine schwächere Gasentwicklung.
3. Konzentriertes Ammoniak mit Wasserstoffsuperoxyd gibt keine Gasentwicklung.
4. Ein Tropfen Kupfersulfatlösung mit konzentriertem Ammoniak versetzt und Wasserstoffsuperoxyd gibt starke Gasentwicklung.
5. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge gefälltes und im Ueberschuß gelöstes Kupferoxydul gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine sehr heftige Gasentwicklung, bei der starke Erwärmung eintritt; zwischendurch färbt sich die Lösung blau.
6. Salzsaures Hydroxylamin mit Kalilauge versetzt gibt mit Wasserstoffsuperoxyd auch Gas, aber bedeutend weniger.
7. Kupfersulfatlösung allein gibt eine ganz schwache Gasentwicklung mit starkem Wasserstoffsuperoxyd. Versetzt man eine Cuprisulfatlösung mit einem Tropfen Ferrichloridlösung, so bekommt man mit starkem Wasserstoffsuperoxyd nach einiger Zeit ein heftiges Aufschäumen. Dasselbe geschieht sowohl, wenn man Ferrichloridlösung allein als auch unter Zusatz eines Tropfens Kupferlösung mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

8. Ein weiterer Versuch, der an dieser Stelle mit beschrieben werden muß, ist folgender:

   Man gibt zu einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung Wasserstoffsuperoxyd bis ein Niederschlag von Cupriperoxyd entsteht, versetzt dieses Gemisch unter Kühlung mit einer schwefelsauren Lösung von Sulfanilsäure und gießt es nach 5—10 Minuten in eine alkalische β-Naphtol-Lösung. Es entsteht eine intensive Rotfärbung, die auf einen Nitritgehalt des Gemisches aus ammoniakalischer Kupferlösung und Wasserstoffsuperoxyd schließen läßt. Nun wurde eine etwa 10—15 Minuten mit Luft geschüttelte ammoniakalische Kupferlösung mit Sulfanilsäure + β-Naphtol geprüft, doch entstand hierbei keine Rotfärbung.
9. Durch in verdünntem Ammoniak aufgeschlämmtes Kupfercyanür (aus Kupfersulfat und Cyankali) und ebenso durch in konzentriertem Ammoniak gelöstes Kupfercyanür wurde Wasserstoffsuperoxyd stürmisch zersetzt.

---

2. Messung des bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch ammoniakalische Kupferoxydlösung entwickelten Sauerstoffs.

Um einen Vergleich mit der bekannten Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Kaliumpermanganatlösung zu haben, wurde ein Wasserstoffsuperoxyd bekannter Konzentration dargestellt und davon 5 ccm mit saurer Permanganatlösung zersetzt.

5 ccm der Lösung mit Permanganat ergaben 20,6 ccm Sauerstoff.

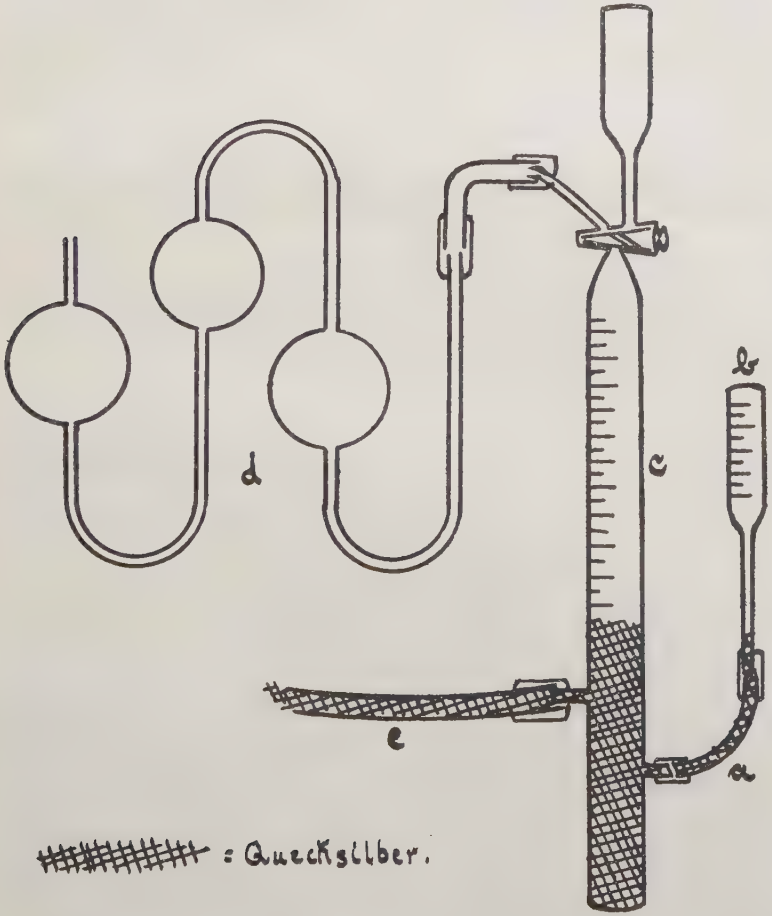
Mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung ergaben 5 ccm desselben Wasserstoffsuperoxyds: 9 ccm; 9,7 ccm; 9,6 ccm Sauerstoff.

Nun wurden 20 ccm des käuflichen Wassertsoffsuperoxyds auf 100 ccm verdünnt und mit dieser Lösung Versuche im Nitrometer vorgenommen. Dabei diente ammoniakalische Kupferoxydlösung als Sperrflüssigkeit im Nitrometer. Das abgemessene Volumen des Wasserstoffsuperoxyds wurde durch Senken der Niveaurohre durch den Hahn zugegeben. Das entwickelte Gas haben wir gemessen und in einer Hempelpipette mit alkalischer Pyrogallollösung zur Absorption gebracht.

10 ccm entwickelten 18,4 ccm, Rest 0,8 ccm;
10 ccm entwickelten 18,0 ccm, Rest 1,1 ccm;
10 ccm entwickelten 17,2 ccm, Rest 1,1 ccm.

Mit neuer Wasserstoffsuperoxydlösung:

10 ccm entwickelten 13,1 ccm, Rest 0,8 ccm;
10 ccm entwickelten 12,7 ccm, Rest 0,8 ccm;
10 ccm entwickelten 13,2 ccm, Rest 1,2 ccm.



Da diese Werte schlecht übereinstimmten, mußte die Apparatur geändert werden.

Durch Senken des Niveaugefäßes, das mit dem Arm e in Verbindung war, bei Schließung des obersten Hahnes, wurde durch Unterdruck das Quecksilber im seitlichen Ansatz a gesenkt, und das im

graduierten Vorstoß b befindliche Wasserstoffsuperoxyd gelangte so am Quecksilber vorbei in die Bürette c zu der ammoniakalischen Kupferlösung. Im Vorstoß b konnte man dann das verbrauchte Wasserstoffsuperoxyd ablesen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gasvolumen abgelesen und das Gas in die Hempelsche Pipette d gedrückt.

Die Versuche ergaben mit je ca. 5 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die dargestellt war aus 40 ccm käuflichem 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, folgende Werte:

5,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd entwickelten 20,7 ccm Sauerstoff; nicht absorbierter Gasrest = 0,2 ccm.

5,40 ccm Wasserstoffsuperoxyd entwickelten 19,6 ccm Sauerstoff; Rest 0,3 ccm.

5,40 ccm Wasserstoffsuperoxyd entwickelten 19,9 ccm Sauerstoff; Rest 0,2 ccm;

und mit neuer Kupferlösung:

5,50 ccm entwickelten 23,1 ccm; Rest 0,2 ccm.

5,50 ccm entwickelten 23,2 ccm; Rest 0,15 ccm.

Zur Kontrolle wurden nun folgende drei Versuche gemacht:

1. 5,0 ccm eines Wasserstoffsuperoxys entwickelten im Nitrometer mit ammoniakalischer Kupferlösung 20,6 ccm Sauerstoff.

2. 5,4 ccm desselben Wasserstoffsuperoxyds entwickelten mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung in der Absorptionsapparatur 20,85 ccm, das ist umgerechnet auf 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd = 19,31 ccm Sauerstoff.

3. 5 ccm desselben Wasserstoffsuperoxyds entwickelten im Nitrometer mit Kaliumpermanganatlösung 41,2 ccm.

Mit neuem Wasserstoffsuperoxyd:

5 ccm entwickelten mit Kupfersulfatlösung 21,2 ccm;

5 ccm entwickelten mit Permanganat 42,5 ccm.

Da sich bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit Permanganat doppelt so viel Sauerstoff entwickeln muß als bei der Zersetzung mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung, so stimmen die Versuche befriedigend überein: Vergleich der Versuche 2 und 3, besser noch von 4 und 5. Wenn bei 2 die entwickelte Gasmenge etwas unter der Hälfte zurückbleibt, so muß man den Grund wohl darin suchen, daß das Wasserstoffsuperoxyd an der Berührungsstelle mit dem Quecksilber im Seitenarm a schon etwas zersetzt wurde. Aus den Versuchen in der Absorptionsapparatur kann entnommen werden, daß das entwickelte Gas nahezu reiner Sauerstoff ist.

3. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch ammoniakalische Kupferoxydlösung.

In der folgenden Tabelle bedeuten:

C = Gehalt der Lösung an Kupfersulfat (mit $5\,H_2O$) in Grammen pro 50 ccm Lösung,

A = die Konzentration des zur Darstellung der Lösung verwendeten Ammoniaks in Prozenten.

In den Vertikalreihen sind die entwickelten Cubikzentimeter Sauerstoff angegeben.

Die Versuche wurden im Nitrometer bei konstanter Temperatur von 7° ausgeführt, und zwar so, daß von Ablesung zu Ablesung das Reaktionsgefäß in der Hand geschüttelt wurde.

Das Wasserstoffsuperoxyd war dargestellt worden aus 160 ccm käuflichem 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd, die mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt waren.

Als Sperrflüssigkeit diente Wasser.

(Tabelle I siehe Seite 22.)

Zur Kontrolle des Endpunktes dieser Versuche wurde das Wasserstoffsuperoxyd auf das Doppelte verdünnt und das gleiche Volumen der Lösung mit Kaliumpermanganat zersetzt. Es entwickelten sich 27,4 ccm in annähernder Uebereinstimmung mit den oben erhaltenen Zahlen. Der durchschnittliche Endwert bei den Zersetzungen ist 27,2 ccm. Um zu sehen, ob die Reaktion auch quantitativ vor sich geht, wenn nur einmal geschüttelt wird, wurden 5 ccm des Wasserstoffsuperoxyds mit der in Spalte II a und b der Tabelle angegebenen Lösung einmal geschüttelt, um die Reagentien zu mischen und dann stehen gelassen. Nach 22 Stunden wurden 26,2 ccm abgelesen. Eine Nitritprobe mit „Diazoreagens“ war positiv und eine Titanprobe verlief negativ; es war also alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht.

Nun habe ich neue Versuche gemacht mit dem Unterschiede gegen die vorhergehenden, daß das Reaktionsgefäß nicht mehr von Ablesung zu Ablesung geschüttelt wurde, sondern die ammoniakalische Kupferlösung mit dem Wasserstoffsuperoxyd nach einmaligem kräftigem Schütteln ruhig

Tabelle I.

	Ia		Ib		IIa		IIb		IIIa		IIIb	
Zeit in Minuten	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A
	0,00609	7,5	0,00609	7,5	0,00609	5,62	0,00609	5,62	0,00609	4,5	0,00609	4,5
1	3,2				2,7		2,7		7,5		2,7	
2	6,4		3,2		8,9		6,3		13,9		10,6	
3	8,7		5,5		13,3		11,3		18,4		18,1	
4	11,0		7,9		16,9		15,8		21,7		23,5	
5	13,3		9,8		19,6		18,5		24,2		25,8	
6	15,5		11,6		21,3		20,9		26,3			
7			13,4								26,5	
8			14,8		24,3		24,3		26,9			
9	18,6		16,2								27,0	
10					25,7		26,1		27,0			
11	22,4		19,3								27,0	
13			21,1									
14	25,6				26,2		27,0		27,3			
15			23,1									
17					27,2						27,1	
18	27,8								27,3			
19			24,9									
20							27,1					
22											26,9	
26					27,4		27,4					
30									27,1			
33			26,4									
37			27,2									
45									27,1			
57			27,6									
60					27,2		27,0					
75	27,2											
180	27,4											
240							27,0					

stehen blieb. Mit einer Lösung, die 0,0609 g krist. Kupfersulfat auf 50 ccm der Lösung und 22,5 % iges Ammoniak enthielt, ergaben nun 5 ccm des schon vorher definierten (S. 21) Wasserstoffsuperoxyds nach

1	Min.	8	ccm	Gas	30	Min.	20,2	ccm	Gas
2	„	13,2	„	„	40	„	20,7	„	„
3	„	14,4	„	„	60	„	21,9	„	„
4	„	14,9	„	„	105	„	24,0	„	„
5	„	15,5	„	„	195	„	24,3	„	„
6	„	16,2	„	„	240	„	24,7	„	„
7	„	16,5	„	„	300	„	24,6	„	„
20	„	18,8	„	„	1320	„	25,6	„	„

Es war alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht und die Nitritprobe war positiv.

Eine Lösung, die 0,03045 g Kupfervitriol in 50 ccm enthielt und mit 8,33 % igem Ammoniak dargestellt war, ergab mit Wasserstoffsuperoxyd, das aus 100 ccm 3 % igem Wasserstoffsuperoxyd, die auf 250 ccm aufgefüllt waren, gewonnen war, momentan 18 ccm Sauerstoff. Die Entwicklung ging auch beim Schütteln nicht weiter.

Auch bei einer Lösung, die an Kupfer das Vierfache enthielt und mit 6,25 % igem Ammoniak dargestellt war, ergaben 5 ccm eines Wasserstoffsuperoxyds, das aus 160 ccm käuflichem, verdünnt auf 250 ccm, dargestellt war, momentan 32,4 ccm Gas, wonach alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht war. Auch bei einer Lösung, die nur 0,001522 g Kupfervitriol in 50 ccm enthält, zeigt sich eine momentane Entwicklung des Sauerstoffes.

Nun wurden neue Lösungen und neues Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Eine Lösung mit einem Gehalt von 0,0609 g Kupfervitriol in 50 ccm, die mit 22,5 % igem Ammoniak dargestellt war, ergab mit 5 ccm eines 3,2 % igen Wasserstoffsuperoxyds nach

1 Min. 30,8 ccm Sauerstoff,
10 Min. 30,7 ccm Sauerstoff,

wonach alles Wasserstoffsuperoxyd als verbraucht festgestellt wurde.

Bei einer Lösung gleichen Kupfergehaltes, aber mit 7,5 % igem Ammoniak dargestellt, entwickelte sich mit demselben Wasserstoffsuperoxyd das gesamte Sauerstoffvolumen erst nach 420 Min.

Die Ergebnisse der folgenden Versuche, bei denen mit genau abgemessenen Mengen gearbeitet wurde, sind aus Tabelle II zu ersehen.

Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds ist bei diesen Versuchen 5 ccm; seine Konzentration ist 3,2 %.

C und A haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle I.

Tabelle II.

	1		2		3		4	
	C	A	C	A	C	A	C	A
	0,0609	7,5	0,0304	7,5	0,0609	7,5	0,0609	5,62
Mengen der Kupferlösung	20 ccm		20 ccm		20 ccm		20 ccm	
Zeit in Minuten	Entwickeltes Volumen in ccm		Entwickeltes Volumen in ccm		Entwickeltes Volumen in ccm		Entwickeltes Volumen in ccm	
1	22,8		2,0		2,5		24,4	
2	23,4		4,0		4,0		24,8	
3	23,6		5,9		5,6		24,9	
4			7,5		7,1		25,0	
5	24,1		9,0		8,5		25,1	
7			13,1		11,1			
8	24,7							
10							25,4	
11	25,2				15,5			
12			20,4					
14	25,5							
16					18,6			
17			22,4					
20	25,8				20,1		25,7	
22			23,9					
25					21,1			
30	26,0		24,8					
35					22,4			
40	26,5						26,6	
45					23,5			
50	27,2		25,9					
60	27,4				24,7		27,2	
70	27,9		26,7					
80	27,9				26,6		27,9	
90			27,1					
100					27,2		27,9	
110			27,5					
120							28,1	
130			28,1		28,1			
140	29,0							
150			28,1					
170			28,3					
195					28,3			
200	29,8							
220					28,7			
340								
370					28,9			
380	30,1							
460					29,1			
23½ Std.					30,5			
47 Std.							32,6	
48½ Std.			29,5					

Es zeigt sich bei den Versuchen in Tabelle II Spalte 1, 2, 4 ein auffallender Unterschied in der Menge des entwickelten Gases am Anfang der Reaktion. Dieses dürfte wohl daraus zu erklären sein, daß hier noch nicht darauf geachtet wurde, das Entwicklungsgefäß bei möglichst gleicher Temperatur zu schütteln, so daß es sich also durch die Handwärme bei dem kräftigen Schütteln verschieden erwärmen konnte. Deshalb wurde bei allen folgenden Versuchen das Entwicklungsgefäß immer im Bade unter Wasser geschüttelt.

20 ccm der in Spalte 4 Tabelle II angegebenen Lösung wurden mit 5 ccm eines 3,2 % igen Wasserstoffsuperoxyds einmal unter Wasser geschüttelt und ergaben nach:

1	Min.	3	ccm	Sauerstoff	65	Min.	19,9	ccm	Sauerstoff
2	„	4,9	„	„	80	„	20,9	„	„
3	„	6,5	„	„	100	„	21,7	„	„
4	„	8,2	„	„	130	„	22,8	„	„
5	„	9,4	„	„	230	„	25,5	„	„
7	„	11,0	„	„	260	„	25,6	„	„
10	„	12,1	„	„	290	„	26,0	„	„
15	„	13,6	„	„	320	„	26,3	„	„
20	„	14,7	„	„	350	„	26,4	„	„
30	„	16,1	„	„	22	Std.	28,2	„	„
50	„	18,5	„	„					

Für die Ergebnisse der folgenden zwei Versuche gilt die Tabelle III. In ihr sind in den Vertikalspalten zunächst die auf 0° und 760 mm Druck berechneten Volumina Sauerstoff angegeben und danach in den dahinterstehenden drei Doppelspalten die nach drei Formeln errechneten Reaktionskonstanten für beide Versuche nebeneinander.

Der Gehalt der Kupferlösung ist bei beiden Versuchen: 0,0609 g Kupfervitriol in 50 ccm Lösung. Die Konzentration des Ammoniaks, mit dem die Lösungen hergestellt wurden, ist 5,62 %. Die angewandte Menge der Lösung ist 10 ccm. Das verwendete Wasserstoffsuperoxyd ist 1,6 % ig.

Als Sperrflüssigkeit diente Wasser.

Die Bedeutung der Buchstaben in den in Taballe III angeführten Formeln ist aus der Einleitung S. 10 und 11 zu ersehen. Zu erwähnen bleibt noch, daß die Zahl 0,4343 in der zweiten Formel für monomolekulare Reaktionen (Tabelle III Spalte 2) den Umrechnungsfaktor

vom natürlichen zum Brigg'schen Logarithmus bedeutet. In dieser Formel wurde C so errechnet, daß die dem jeweils entwickelten Volumen Sauerstoff entsprechende Menge Wasserstoffsuperoxyd berechnet wurde und dann von der am Anfang vorhandenen Menge Wasserstoffsuperoxyd abgezogen wurde. Man erhält so die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds für jede Ablesung, zur Zeit ϑ. $\vartheta_2 - \vartheta_1$ ist die Differenz in Minuten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitangaben.

Tabelle III.

Zeit in Minuten	Volumina berechnet auf 0° und 760 mm Druck		Konstanten nach Formel: $K = \frac{1}{\vartheta} \cdot \log \frac{A}{A-x}$ (monomolekular)		$K = \frac{\frac{1}{\vartheta_2-\vartheta_1} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}}{0{,}4343}$ (monomolekular)		$K = \frac{x}{\vartheta\,(A-x)\,A}$ (bimolekular)	
	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2
1	1,44	2,71	0,026	0,046	0,014	0,030	0,0025	0,0042
2	1,80	3,43	0,016	0,030	0,080	0,027	0,0015	0,0028
3	3,70	4,06	0,023	0,024	0,020	0,030	0,0023	0,0022
4	4,15	4,60	0,020	0,021	0,020	0,050	0,0019	0,0020
5	4,60	5,69	0,018	0,021	0,046	0,026	0,0018	0,0020
7	5,60	6,23	0,016	0,016	0,042	0,039	0,0016	0,0017
9	7,31	7,77	0,017	0,016	0,075	0,037	0,0018	0,0017
11	9,48	9,12	0,019	0,016	0,010	0,017	0,0022	0,0018
14		11,11		0,016		0,059		0,0020
15	12,65		0,020		0,058		0,0034	
20	15,54	13,64	0,021	0,016	0,045	0,094	0,0032	0,0020
30	17,80		0,018		0,036		0,0032	
32		19,24		0,017		0,067		0,0014
48	20,51		0,015		0,018		0,0036	
52		22,30		0,015		0,014		0,0067
68	22,14		0,014		0,022		0,0043	
92		24,14		0,011		0,004		0,0041
105	23,74		0,013		0,004		0,0056	
127		24,55		0,008		0,016		0,0035
141	24,28		0,003		0,020		0,0008	
367		25,42		0,003		0,000		0,0022
381	25,15		0,000				0,0003	

a) Einfluß des Gehalts an Ammoniaklösung.

Bei den folgenden Versuchen wurden Lösungen verwendet, die nur ganz wenig Ammoniak enthielten und Wassersoffsuperoxyd, das mit einem Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht war. Der Gehalt der Lösungen ist aus Tabelle IV zu ersehen.

C = Gehalt der Lösung an Kupfervitriol in 50 ccm Lösung in Grammen,

A = Konzentration des zur Lösung zugegebenen Ammoniaks in Prozenten.

Die Menge der Kupferlösung ist für alle Versuche 20 ccm.

In den Vertikalspalten sind die Volumina des entwickelten Sauerstoffs angegeben.

Vom Wasserstoffsuperoxyd wurden bei jedem Versuche 5 ccm angewandt. Die Versuche 1 a, b, c und 2 a, 2 b wurden vor Entwicklung des Gesamtvolumens an Sauerstoff abgebrochen, da es sich bei diesen Versuchen um das Studium der am Anfang einer Reaktion entwickelten Menge Sauerstoff handelt. Bei 2 c und d war ein Abbrechen des Versuches nicht nötig, da diese schon am Anfang fast das gesamte Sauerstoffvolumen ergaben.

Sperrflüssigkeit ist Wasser.

(Tabelle IV siehe Seite 28.)

Die Versuche der 1. Reihe zeigen eine Zunahme des am Anfang entwickelten Sauerstoffvolumens von Versuch 1 a zu 1 b und eine bedeutend langsamere Entwicklung bei Versuch 1 c. Bei den Versuchen der 2. Reihe zeigt sich eine plötzliche Zunahme im entwickelten Anfangsvolumen von Versuch 2 b zu 2 c.

Die Ergebnisse der in Tabelle IV angeführten Versuche lassen also die Annahme als berechtigt erscheinen, daß die Reaktion bei einem sehr geringen Gehalt an Ammoniak (Vers. 2 a) sehr verzögert und bei einem mäßigen Gehalt an Ammoniak (Vers. 2 c, d) schon stark beschleunigt wird. Ueberschreitet dagegen der Gehalt an Ammoniak diese Grenze, so wird die Reaktion wieder bedeutend verlangsamt (Vers. 1 a und vorhergehende Versuche in Tabelle III).

Tabelle IV.

	1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe			
	C = 0,006316 Wasserstoffsuperoxyd		A = 4,8 1,36%ig	C = 0,06316 Wasserstoffsuperoxyd		A = 4,8 1,83%ig	
Versuchs-Nummer	1 a	1 b	1 c	2 a	2 b	2 c	2 d
Menge des zugegebenen Ammoniaks in ccm	5	4	2	1	2	3	4
Zeit in Minuten							
1	8	12,4	3,4	1,1	4,6	27,7	30,4
2	9,6	13,1	3,4	1,1	4,7	27,8	30,4
3	10,4	13,5	3,4	1,2	4,9	28,0	30,4
4	11,1	14,0	3,5				
5	11,7	14,5					
10	14,1	16,2		1,3	5,8	28,3	30,3
15	15,8	17,3					
25	18,1	18,4					
30				1,8	7,3		31,0
40						29,8	
45	20,0	20,0					
50	20,6						31,2
60		20,5	6,1	2,8	9,6	30,6	
120			8,8				
150				6,1	16,8		
1250							33,2
1260						33,0	
2760			20,1				

b) Einfluß der Konzentration der Kupferlösung.

Es folgen nun einige Versuche, die gemacht wurden, um den Einfluß der Konzentration der Kupferlösung zu erkennen.

Zunächst machten wir einige Vorversuche, ohne das Reaktionsgefäß auf konstanter Temperatur zu halten. So ergab

1. eine Lösung, die 1,2059 g Kupfervitriol in 100 ccm 25 %igem Ammoniak enthielt, mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd, momentan 15,9 ccm Sauerstoff. Durch Verdünnen von 5 ccm dieser hierbei verwandten Lösung mit Wasser auf 100 ccm erhielten wir eine Lösung, die 0,0603 g Kupfervitriol in 100 ccm Lösung enthielt.

2. Sie ergab mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd nach

1	Min.	13,1	ccm	Sauerstoff
3	„	14,2	„	„
5	„	14,7	„	„
6	„	14,9	„	„
9	„	14,9	„	„

3. Eine Lösung, die ebenfalls durch Verdünnen mit Wasser dargestellt war, und 0,00603 g Kupfervitriol in 100 ccm enthielt, ergab mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd nach

2	Min.	3,3	ccm	Sauerstoff
5	„	7,5	„	„
15	„	14,0	„	„
25	„	13,8	„	„
40	„	12,9	„	„
45	„	12,5	„	„
90	„	11,0	„	„

Die bei den drei angeführten Reaktionen verwendete Wasserstoffsuperoxydlösung war hergestellt aus 60 ccm käuflichem Wasserstoffsuperoxyd, die mit Wasser auf 250 ccm verdünnt waren. Die bei dem ersten der drei Versuche zuviel erscheinende Gasmenge erklärt sich daraus, daß das zu ihrer Darstellung verwandte Ammoniak einen zu großen Gasdruck hatte und infolgedessen ein zu großes Volumen, das nicht nur aus Sauerstoff bestand, abgelesen wurde.

Da das Volumen bei dem dritten Versuch im Laufe der Zeit wieder zurückging, was auf ungleiche Temperaturen im Entwicklungsgefäß zurückzuführen ist, führte ich die Zersetzung nun wieder bei konstanter Temperatur von 8 ⁰ aus.

Unter diesen Versuchsbedingungen zeigte eine Lösung, die 1,2193 g Kupfervitriol in 100 ccm enthielt, nachdem die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft war, mit 5 ccm desselben Wasserstoffsuperoxyds, das bei den drei vorhergehenden Versuchen verwendet worden war, eine momentane Entwicklung von 9 ccm Sauerstoff. Die

bei Versuch 2 S. 29 verwandte Lösung ergab unter den gleichen Bedingungen nach

1	Min.	8,00 ccm
5	„	10,30 „
10	„	10,00 „
20	„	10,00 „

Die bei dem dritten Versuch verwandte Lösung ergab mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd selbst nach 2½ Tagen nicht mehr als 6 ccm Sauerstoff.

Die Ergebnisse der folgenden Versuche sind aus Tabelle V zu ersehen.

Hierin haben C und A die auf S. 25 angegebene Bedeutung. In den Vertikalspalten sind sowohl die Volumina (reduziert auf 0° und 760 mm Druck) als auch die jeder Minutenablesung entsprechenden Konstanten angegeben. Sie wurden errechnet nach den Formeln:

$$|\,1\,|\;K = \frac{1}{\vartheta} \cdot \log \frac{A}{A - x}$$

$$|\,2\,|\;K = \frac{x}{\vartheta\,(A - x)\,A}$$

$$|\,3\,|\;K = \frac{\frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \cdot \log \frac{C_1}{C_2}}{0{,}4343}$$

Die bei allen vier Versuchen angewandte Menge Kupferlösung ist 20 ccm. Das Wasserstoffsuperoxyd ist 1,53 % ig.

Die Versuche wurden bei konstanter Badtemperatur von 7° im Nitrometer durchgeführt, wobei wiederum Wasser als Sperrflüssigkeit diente.

4. Versuche mit ammoniakalischer Kupfercyanürlösung und anderen ammoniakalischen Kupfersalzlösungen betreffs ihres Verhaltens gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Aus Kupfervitriol und Cyankali wurde eine Kaliumcuprocyanidlösung dargestellt. Diese wurde ammoniakalisch gemacht und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach kurzer Zeit trat plötzlich eine Reaktion ein unter heftigem Aufschäumen und Blaufärbung, ohne daß ein Niederschlag entstand. Wurde die Cuprocyanidlösung ohne Ammoniak verwendet, so reagierte sie von hydrolisiertem Cyankali alkalisch, und gab mit Wasserstoffsuperoxyd wiederum eine heftige Reaktion, bei der sich

Tabelle V.

Zeit in Minuten		I. C 0,006316	I. A 10%	II. C 0,01895	II. A 10%	III. C 0,006316	III. A 8,33%	IV. C 0,006316	IV. A 6,25%
1	Vol.	1,45		3,82		2,52		3,78	
	K.	1 | 0,026	2 | 0,0025 | 3 | 0,015	1 | 0,083	2 | 0,0974 | 3 | 0,089	1 | 0,046	2 | 0,0045 | 3 | 0,071	1 | 0,071	2 | 0,0072 | 3 | 0,052
2	Vol.	1,82		5,65		4,05		4,86	
	K.	1 | 0,016	2 | 0,0016 | 3 | 0,008	1 | 0,057	2 | 0,0060 | 3 | 0,082	1 | 0,038	2 | 0,0039 | 3 | 0,062	1 | 0,047	2 | 0,0048 | 3 | 0,068
3	Vol.	2,00		7,20		5,31		5,94	
	K.	1 | 0,012	2 | 0,0012 | 3 | 0,011	1 | 0,050	2 | 0,0056 | 3 | 0,078	1 | 0,034	2 | 0,0036 | 3 | 0,066	1 | 0,039	2 | 0,0042 | 3 | 0,087
4	Vol.	2,27		8,93		6,57		7,74	
	K.	1 | 0,010	2 | 0,0010 | 3 | 0,028	1 | 0,049	2 | 0,0057 | 3 | 0,072	1 | 0,033	2 | 0,0036 | 3 | 0,076	1 | 0,040	2 | 0,0045 | 3 | 0,077
5	Vol.	2,91		10,30		7,92		8,82	
	K.	1 | 0,010	2 | 0,0010 | 3 | 0,024	1 | 0,047	2 | 0,0058 | 3 | 0,146	1 | 0,033	2 | 0,0037 | 3 | 0,167	1 | 0,038	2 | 0,0044 | 3 | 0,070
7	Vol.	3,46		12,13		10,54		9,90	
	K.	1 | 0,009	2 | 0,0010 | 3 | 0,017	1 | 0,042	2 | 0,0056 | 3 | 0,054	1 | 0,034	2 | 0,0042 | 3 | 0,075	1 | 0,031	2 | 0,0037 | 3 | 0,047
9	Vol.	4,19		13,49		12,61		11,44	
	K.	1 | 0,009	2 | 0,0010 | 3 | 0,077	1 | 0,038	2 | 0,0054 | 3 | 0,113	1 | 0,034	2 | 0,0045 | 3 | 0,066	1 | 0,030	2 | 0,0038 | 3 | 0,034
11	Vol.					14,14		12,34	
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | 0,033	2 | 0,0048 | 3 | 0,096	1 | 0,027	2 | 0,0036 | 3 | 0,072
15	Vol.	7,29		15,86		16,03		13,78	
	K.	1 | 0,009	2 | 0,0011 | 3 | 0,070	1 | 0,030	2 | 0,0050 | 3 | 0,082	1 | 0,033	2 | 0,0048 | 3 | 0,092	1 | 0,023	2 | 0,0033 | 3 | 0,075
25	Vol.	13,40		18,14		18,28		16,03	
	K.	1 | 0,013	2 | 0,0018 | 3 | 0,033	1 | 0,023	2 | 0,0046 | 3 | 0,004	1 | 0,023	2 | 0,0044 | 3 | 0,177	1 | 0,018	2 | 0,0029 | 3 | 0,017
35	Vol.	16,68				19,36		17,47	
	K.	1 | 0,014	2 | 0,0001 | 3 | 0,057	1 |	2 |	3 |	1 | 0,018	2 | 0,0040 | 3 | 0,624	1 | 0,015	2 | 0,0027 | 3 | 0,028
55	Vol.			20,46		20,53		19,27	
	K.	1 |	2 |	3 |	1 | 0,014	2 | 0,0037 | 3 | 0,032	1 | 0,013	2 | 0,0034 | 3 | 0,114	1 | 0,012	2 | 0,0025 | 3 | 0,030
65	Vol.	20,42							
	K.	1 | 0,012	2 | 0,0029 | 3 | 0,033	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |
75	Vol.					21,43			
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | 0,011	2 | 0,0033 | 3 | 0,024	1 |	2 |	3 |
150	Vol.							21,88	
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | 0,006	2 | 0,0019 | 3 | 0,004
165	Vol.					22,78			
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | 0,006	2 | 0,0023 | 3 | 0,038	1 |	2 |	3 |
270	Vol.							22,96	
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | 0,004	2 | 0,0017 | 3 | 0,004
275	Vol.			23,73					
	K.	1 |	2 |	3 |	1 | 0,016	2 | 0,0004 | 3 | 0,501	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |
285	Vol.	23,45				23,41			
	K.	1 | 0,004	2 | 0,0025 | 3 | 0,006	1 |	2 |	3 |	1 | 0,004	2 | 0,0022 | 3 | 0,001	1 |	2 |	3 |
370	Vol.							23,44	
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | 0,003	2 | 0,0017 | 3 | 0,002
385	Vol.					23,71			
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | 0,003	2 | 0,0020 | 3 | 0,003	1 |	2 |	3 |
1205	Vol.			24,61					
	K.	1 |	2 |	3 |	1 | 0,005	2 | ·/·	3 | ·/·	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |
1215	Vol.	24,79							
	K.	1 | ·/·	2 | ·/·	3 | ·/·	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |
1480	Vol.							23,48	
	K.	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 |	2 |	3 |	1 | ·/·	2 | 0,0004 | 3 | 0,0002
1495	Vol.					23,75			
	K.	1 |	2 |	3 |	|	|	|	| 0,009	| 0,0005 |	| ·/·	|	|	|

unter Aufschäumen ein grünlicher Niederschlag bildete, der sich schnell absetzte. Bei weiterer Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd schäumte das Gemisch wieder auf, und je mehr Wasserstoffsuperoxyd zugegeben wurde, umso mehr färbte sich der Niederschlag unter Aufschäumen dunkelgrün bis braun.

Ammoniakalische Cuprichloridlösung, Kupferacetatlösung und Cupricarbonatlösung geben mit Wasserstoffsuperoxyd starke Gasentwicklung. Wird Kupfervitriollösung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt, so gibt sie ebenfalls mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoffentwicklung. In Fehlingscher Lösung entsteht bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd fast momentan ein Niederschlag von Cupriperoxyd und erst dann wird das Hydroperoxyd unter Gasentwicklung zersetzt. Der Versuch bestätigt die Auffassung, daß primär gebildetes Cupriperoxyd die Zersetzung des Hydroperoxyds verursacht.

Eine mit Kaliumcarbonat versetzte Kupfersulfatlösung gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine braune Fällung, wonach ebenfalls Aufschäumen erfolgt. Ammoniakalische Kupferoxydlösung gibt mit Kaliumpersulfat auch bei längerem Stehen keine Reaktion. Säuert man das Reaktionsgemisch aus ammoniakalischer Kupferlösung und Wasserstoffsuperoxyd an und gibt eine Lösung von Ferrocyankalium hinzu, so gibt es eine grünlichgelbe Trübung, während eine auf ungefähr gleiche Konzentration gebrachte, nicht mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte und mit Ferrocyankalium versetzte Kupferlösung die rote Farbe des Cupriferrocyanids annimmt. Die beiden Proben zeigten dann beim Stehen über Nacht die rotbraunen Fällungen von Cupriferrocyanid, wobei aber die überstehende Flüssigkeit bei der vorher mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Lösung dieselbe gelblichgrüne Farbe hatte wie die vorher entstandene Trübung.

Verhalten ammoniakalischer Lösungen anderer Metallsalze gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Ammoniakalische Silberlösung gibt mit Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung eine Abscheidung von grau-

weißem Silber.[17]) Magnesiumhydroxyd gibt keine Gasentwicklung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Ammoniakalische Zink- und Cadmiumlösungen sowie die Aufschlämmung von weißem Präzipitat geben allmählich schwache Gasentwicklung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Ammoniakalische Thalliumsalzlösung gibt beim Versetzen mit Wasserstoffsuperoxyd Thallihydroxyd ohne wesentliche Gasentwicklung.

Alkalische Aluminiumlösung gibt bei Anwesenheit von Ammoniak allmählich eine schwache Gasentwicklung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Eine ammoniakalische Stannatlösung zeigt mit Wasserstoffsuperoxyd eine schwache Gasentwicklung, während aus einer alkalischen Bleilösung unter den gleichen Bedingungen Bleidioxyd ausfällt. Ebenso fällt aus der Lösung eines Mangansalzes Mangandioxyd aus, wenn man Wasserstoffsuperoxyd zugibt.

Eine Eisensalzlösung gibt mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd versetzt schnell eine Fällung von Ferrihydroxyd, das dann das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Ebenso geschieht es in einer Cobaltsalzlösung. Nickelhydroxyd, das im Ueberschuß von Ammoniak gelöst ist, gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine ziemlich starke, langandauernde Gasentwicklung.

Ostsche Lösung gibt mit Wasserstoffsuperoxyd sofort Fällung von Cupriperoxyd unter nachfolgender stürmischer Gasentwicklung.

Eine Lösung von Mohrschem Salz wurde mit viel Ammoniumchlorid versetzt und dann in einem Kolben umgeschüttelt. Zu gleicher Zeit wurde verdünntes Ammoniak aus einem Tropftrichter zufließen gelassen unter gleichzeitigem Ueberleiten eines starken Wasserstoffstromes, der mit Schwefelsäure und Permanganat gewaschen war. Hierbei wurde die Lösung schmutziggrün. Ließen wir dann, immer unter Ueberleiten des Wasserstoffes, 20 %iges Wasserstoffsuperoxyd zutropfen, so schäumte die Lösung unter Bildung von Ferrihydroxyd heftig auf.

[17]) Gm. Kraut. V, 2, S. 69.

Eine Lösung von Kupfersulfit (als rotes Salz dargestellt aus Kupferacetat und Schwefeldioxyd, wahrscheinlich ein Gemisch von Cupro- und Cuprisalz) in Ammoniak ist tiefblau und gibt mit Wasserstoffsuperoxyd das normale Aufschäumen wie ammoniakalische Kupfersulfatlösung.

Gibt man eine Lösung von Arsenik in Schwefelsäure zu einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung und danach Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt die Reaktion unbekümmert um das Arsenik ihren normalen Verlauf bis zur Bildung von Cupriperoxyd.

Gibt man zu einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung Carosche Säure (aus fast neutraler Lösung von Kaliumpersulfat und conc. Schwefelsäure), so zeigt sich auch eine Gasentwicklung. Ist die Lösung von Caroscher Säure nicht neutralisiert, so verschwindet die tiefblaue Farbe der ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes unter heftigem Aufschäumen. —

Es folgen nun die Versuche zur Darstellung eines Cuproperoxyds.

5. Versuche zur Darstellung eines Cuproperoxyds.

Versuch 1: Nach Loewe[18]) wurde rotes Kupferoxydul aus Cuprinitrat durch Reduktion mit Traubenzucker dargestellt und ein Teil davon mit 15 % igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei sich die Masse dunkelrotbraun färbte und eine Gasentwicklung durch einen glimmenden Span als Sauerstoffentwicklung festgestellt wurde. Das Produkt wurde abfiltriert und im Exsikkator getrocknet.

Versuch 2: Es wurde gelbes Kupferoxydul dargestellt und ein Teil davon, noch im Waschwasser aufgeschlämmt, mit 15 % igem Wasserstoffsuperoxyd behandelt, wobei unter Gasentwicklung eine dunklere Färbung auftrat.

Versuch 3: Derselbe Versuch wurde mit abfiltriertem, gut ausgewaschenem gelbem Kupferoxydul angestellt, wobei ein dunkelgrünes Produkt entstand. Beim Glühen gab die Substanz

[18]) Z. f. anal. Ch. 22, S. 495.

Wasser ab unter Bildung von Kupferoxyd. Das grüne Produkt löste sich in conc. Salzsäure und beim Verdünnen war die Lösung farblos. Mit verdünnter Schwefelsäure schied der Körper unter Gasentwicklung rotes Kupfer ab. Gaben wir mehr Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so zeigte sich von Neuem Gasentwicklung, und diese Erscheinung konnte immer wieder von Neuem hervorgebracht werden. Mit angesäuerter Jodkalilösung zeigten sich beim Erwärmen Joddämpfe, die aber auch von zerfallendem Cuprijodid herrühren konnten. Mit Permanganat findet in der Wärme Entfärbung statt. Löst man das grüne Produkt in conc. Salzsäure und verdünnt dann, so gibt eine Probe der verdünnten Lösung mit Ammoniak eine schwache Blaufärbung, mit Natronlauge dagegen fällt ein starker Niederschlag von gelbem Kupferoxydul aus. Um auf Peroxyd zu prüfen, wurde die Ueberchromsäureprobe gemacht, die aber ebenso wie die Titanprobe negativ verlief.

Versuch 4: Nach Moser[19]) wurde gelbes Kupferoxydul dargestellt (aus Kupferlösung + salzsaurem Hydroxylamin und Alkalilauge) und dieses wurde dann, um ganz sicher zu gehen, nochmals mit Seignettesalzlösung gekocht, ausgewaschen und filtriert. Darauf wurde:

a) ein Teil davon in Wasser aufgeschlämmt und in der Eiskälte mit 30 % igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Hierbei entwickelte sich kein Sauerstoff, sondern erst beim Wegfall der Eiskühlung begann dann bei Zimmertemperatur die Entwicklung einzusetzen.

b) ein anderer Teil ebenfalls unter Eiskühlung mit 30 % igem Wasserstoffsuperoxyd 3 ½ Stunden sich selbst überlassen, wobei eine schwache Gasentwicklung zu beobachten war.

c) ein Teil des gelben Kupferoxyduls abgesaugt, ausgewaschen und dann in ganz wenig Wasser aufgeschlämmt. Beim Zusammenbringen mit 30 % igem Wasserstoffsuperoxyd zeigte sich stürmische Gasentwicklung. Das hierbei entstehende Reaktionsprodukt, welches eine dunkelgrüne Farbe hatte, trocknete ich nach dem Waschen mit Alkohol und Aether,

[19]) Z. f. anorg. Ch. 105, S. 112.

ebenso wie die Reaktionsprodukte aus Versuch 4 a und b im Exsikkator in Stickstoffatmosphäre.

Die Reaktionen des Produktes **aus 4 a** sind folgende:

Der Körper löst sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Kupferabscheidung. Er zeigt Verpuffungserscheinungen wie Cupriperoxyd. Mit Titanschwefelsäure ist die Reaktion positiv. Löst man ihn in conc. Salzsäure, so entsteht bei Zugabe von Natronlauge keine Fällung.

Die bei den Versuchen **4 b und c** entstandenen Körper zeigen folgende Reaktionen: Mit verdünnter Schwefelsäure Gasentwicklung unter Abscheidung von Kupfer. Die Titanprobe auf Wasserstoffsuperoxyd verläuft negativ. In conc. Salzsäure lösen sich die beiden Produkte und geben nach Zugabe von Seignettesalz zu dieser Lösung mit Natronlauge eine gelbe Fällung von Kupferoxydul. Die Körper verpufften nicht.

Versuch 5: Ebenso wie bei Versuch 4 c wurde ein Körper aus abgesaugtem und getrocknetem Kupferoxydul dargestellt, jedoch mit dem Wasserstoffsuperoxyd ca. 36 Stunden in Berührung gelassen. Die Reaktionen sind dieselben wie bei 4 b und c.

Versuch 6: Aus mehrere Tage altem Kupferoxydul, aufgeschlämmt in Wasser unter Zugabe von Eisstücken, entsteht unter Zugabe von 30 % igem Wasserstoffsuperoxyd unter Gasentwicklung ein grünes Produkt, dessen Reaktionen dieselben sind wie die der Produkte 4 b, c und 5. Außer diesen konnte bei ihm noch die Bildung von gelblichweißem Kupferchlorür mit Salzsäure nachgewiesen werden.

Versuch 7: Aus Kupfervitriollösung und Hydroxylamin stellten wir gelbes Kupferoxydul dar und wuschen es etwa 8—10 mal mit Wasser durch Dekantation. Hiernach schlämmten wir es wieder in eiskaltem Wasser auf und überließen es 2 ½ Stunden der Einwirkung 30 % igen Wasserstoffsuperoxyds. Unter heftiger Gasentwicklung ging die Farbe des Körpers von gelb in grün über. Das Produkt löste sich in verdünnter Schwefelsäure glatt auf wie Cupriperoxyd ohne Kupferabscheidung. Es war also keine Verbindung des einwertigen Kupfers mehr.

Versuch 8: Ein auf dem Tonteller getrocknetes gelbes Kupferoxydul bildete dagegen mit demselben Wasserstoffsuperoxyd einen Körper, der dunkelgrün war und mit Schwefelsäure nach gutem Auswaschen eine Kupferabscheidung gab.

Versuch 9a: Es wurde nochmals eine Reaktion mit aufgeschlämmten Kupferoxydul bei Zimmertemperatur vorgenommen. Das entstandene Produkt löste sich glatt in verdünnter Schwefelsäure auf und zeigte eine positive Titanprobe, wie Cupriperoxyd. Wurde dem Körper etwas Kupferoxydul beigemischt, so verlief diese Reaktion auch noch positiv.

Versuch 9b: Getrocknetes Kupferoxydul ergab unter den gleichen Bedingungen ein Produkt, das mit verdünnter Schwefelsäure Kupfer abschied und in Salzsäure gelöst mit Natronlauge eine gelbe Fällung gab. Nach eintägigem Stehen an der Luft gab der Körper keine Kupferabscheidung mehr.

Versuch 10: Um die Reaktion in ihrem Verlauf besser verfolgen zu können, wurde zu gelbem in Wasser aufgeschlämmten Kupferoxydul aus einer Bürette langsam 10 %iges Wasserstoffsuperoxyd zufließen gelassen unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff. Nachdem je 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd abgelaufen waren, machten wir eine Tüpfelprobe mit Titanschwefelsäure, bei der sich immer eine Abscheidung von Kupfer bemerken ließ. Nachdem aber eine bestimmte Menge Wasserstoffsuperoxyd zugegeben war, fand bei der Probe keine Kupferabscheidung mehr statt, anstelle dessen trat aber eine Braunfärbung auf, also die Reaktion des Cupriperoxyds. Der Verlauf dieser Reaktion würde also zeigen, daß zunächst nur ein Teil des Kupferoxyduls mit dem Wasserstoffsuperoxyd reagiert unter Bildung von Cupriperoxyd und der andere Teil des grünen Produktes Kupferoxydul ist, das sich bei der Tüpfelprobe durch die Schwefelsäure unter Abscheidung von Kupfer zersetzt. Die Menge des gebildeten Cupriperoxyds wächst immer mehr, bis überhaupt kein Kupferoxydul mehr da ist. Dies wurde noch dadurch bestätigt, daß die Braunfärbung mit Titanschwefelsäure verschwindet, sobald man eine gewisse Menge Kupferoxydul zugibt. Da nun der Körper, so lange er die Kupferabscheidung gab, keine positive Titanreaktion zeigte, so könnte auch diese Tatsache darauf hin-

weisen, daß der grüne Körper nur ein Gemisch von gelbem Kupferoxydul mit grünem Cupriperoxyd ist.

Versuch 11: Nach einer Vorschrift von Vorländer und Meyer[20]) wurde eine ammoniakalische Kupferoxydullösung dargestellt durch Versetzen einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung mit Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin. Dabei zeigte sich beim Versetzen mit Wasserstoffsuperoxyd eine starke Erwärmung und allmählich eine immer größer werdende Menge eines grünen Niederschlages. Nachdem der Niederschlag sich eine Nacht abgesetzt hatte, war die überstehende Flüssigkeit tiefblau, was also auf zweiwertiges Kupfer hindeutet. Es wurde deshalb die Reaktion wiederholt und sofort filtriert. Das Filtrat gibt mit verdünnter Schwefelsäure keine Kupferabscheidung; es ist also darin kein einwertiges Kupfer gelöst. Der Niederschlag löste sich glatt in verdünnter Schwefelsäure und reagiert in Lösung positiv mit Titanschwefelsäure.

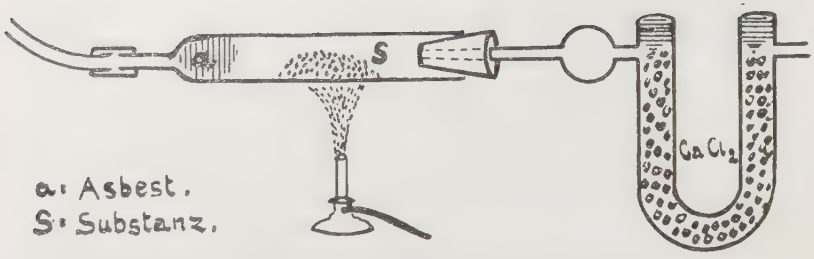
Versuch 12: Der Versuch mit ammoniakalischer Cuprosalzlösung wurde nochmals so wiederholt, daß wir zu einem verdünnten mit Eis gekühlten Perhydrol langsam die Lösung des Cuprosalzes zugaben. Unter heftiger Gasentwicklung bildete sich ein braungrüner Niederschlag, der nach dem Absitzen über Nacht filtriert wurde. Er löste sich in verdünnter Schwefelsäure unter Gasentwicklung auf und reagierte mit Titanschwefelsäure positiv. In Ammoniak löste er sich mit blauer Farbe.

Analysen der Reaktionsprodukte.

Zu Versuch 1: Das dunkelrotbraune Produkt wurde im Alinschen Rohr analysiert. Die Anordnung der Apparatur geht aus der nachfolgenden Zeichnung hervor.

Die Analysen im „Alinschen Rohr" wurden so ausgeführt, daß die Substanz in das Rohr eingefüllt und mit dem Asbestpfropfen und dem Gummistopfen gewogen wurde. Danach verbindet man das Rohr mit dem gewogenen Chlorcaliumrohr, sowie mit Trockenapparatur und Gasometer. Hiernach erhitzt man die Substanz im Luftstrom zum Glühen und aus der Wasserzunahme des Chlorcaliumrohres und dem gebildeten Kupferoxyd im Rohr sowie aus der Differenz kann man dann das Kupfer (aus dem Cu O) und den Sauerstoff berechnen.

[20]) Ann. 320, S. 126.



Analyse zu Versuch 1.

Sie ergab die Zusammensetzung: Cu : O = 2 : 1. Das rote Kupferoxydul war also unverändert geblieben.

Wägungen zu 1.

Alinsches Rohr + S = 25,9397
leer = 24,2930
S = 1,6467 g

Nach dem Glühen:

Rohr + S = 26,0676
leer = 24,2930
Cu O = 1,7746 g

$Ca\,Cl_2$ — Rohr + H_2O = 47,2859
ohne H_2O = 47,2409
H_2O = 0,0450 g

H_2O-haltige S = 1,6467 g
H_2O = 0,0450 g
Wasserfrei S = 1,6017 g

Auf die wasserfreie Substanz berechnet ergibt die Analyse:

88,52 % **Cu**
11,48 % **O** (Differenz)

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Divid. d. kl. Zahl	Abgerundet
Cu	88,52	1,40	1,97	2
O	11,48	0.71	1	1

Analyse zu Versuch 2.

Nach derselben Arbeitsweise wie oben ergab die Analyse die Zusammensetzung: Cu : O = 1 : 1.

Al. Rohr = 24,3760
24,3755
Al. Rohr + S = 24,6922
ohne S = 24,3755
S = 0,3167 g

Nach dem Glühen:

Rohr + S = 24,6721
leer = 24,3755
Cu O = 0,2966 g

$CaCl_2$ — Rohr + H_2O = 47,3112
ohne H_2O = 47,2861
H_2O = 0,0251 g

Wasserhaltige S = 0,3167
Wasser = 0,0251
Wasserfreie S = 0,2916 g

Auf wasserfreie Substanz berechnet ergibt die Analyse:
81,26 % Cu
18,74 % O

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Divid. d. kl. Zahl	Abgerundet
Cu	81,26	1,29	1,1	1
O	18,74	1,17	1	1

Analyse zu 4 a.

Da bei einer Analyse im Alinschen Rohr die Substanz verpuffte, waren die hier gefundenen Werte nicht brauchbar. Es wurde daher eine Analyse auf nassem Wege gemacht.

Eine abgewogene Menge des getrockneten Körpers wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das entstandene Kupfersulfat auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung wurden im gewogenen Tiegel eingedampft und das Kupfersulfat im Kohlendioxydstrom geglüht und als Kupferoxyd gewogen. Sie ergab das Verhältnis Cu: O = 1: 1,72, wobei die leichte Zersetzlichkeit des Cupriperoxyds zu berücksichtigen ist.

Wägegläschen + S = 4,1830
leer = 3,8536
S = 0,3294 g

Tiegel leer = 24,5004
24,5004

Nach dem Glühen in CO_2:
Tiegel + Cu O = 24,5299
24,5292
24,5292

Cu O = 0,0288 g
Cu = 69,81 % **O = 30,19** %

Tabelle:

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Divid. d. kl. Zahl
Cu	69,81	1,09	1
O	30,19	1,88	1,72

Analyse zu 4 b.

Die Analyse auf trockenem Wege ergab bei dem vorher mit Alkohol und Aether gewaschenen Produkt, das aber noch Wasser enthielt, das Verhältnis: Cu : O = 1,28 : 1.

Eine Analyse auf nassem Wege wurde so ausgeführt, daß der gleiche Körper mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, wobei die Hälfte des einwertigen Kupfers ausgeschieden wurde und die andere Hälfte des einwertigen Kupfers als Kupfersulfat mit dem ursprünglich vorhandenen zweiwertigen Kupfer in Lösung ging. Man filtriert, wiegt das einwertige Kupfer nach dem Glühen an der Luft als Kupferoxyd und fällt das zweiwertige Kupfer im Filtrat als Sulfid aus. Danach wurde auch dieses Sulfid an der Luft geglüht und nach dreistündigem Glühen gewogen.

Die Analysenzahlen sind folgende:

I. Wasser- und Kupferbestimmung auf trockenem Wege im Alinschen Rohr.

Alinsches Rohr = 25,0176
25,0172
Alinsches Rohr + S = 25,1220
ohne S = 25,0172
S = 0,1048 g

Nach dem Glühen:

Al. Rohr + Cu O = 25,1188
ohne S = 25,0172
Cu O = 0,1016 g

Ca Cl_2-Rohr + H_2O = 47,4200
ohne H_2O = 47,4124
H_2O = 0,0076 g

Cu = 83,50 % **H_2O = 7,25 %**

II. Bestimmung von einwertigem und zweiwertigem Kupfer auf nassem Wege durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure.

Gläschen + S = 4,1754
leer = 3,8547
feuchte S = 0,3207 g

abzuziehendes H_2O = 0,0232 g
trockene S = 0,2975 g

a) Das bei der Zersetzung ausgeschiedene Kupfer wurde als Oxyd bestimmt.

Tiegel leer = 24,5000
24,5000
Tiegel + Cu O = 24,5768
24,5774
24,5786
24,5786
Tiegel + Cu O = 24,5786
leer = 24,5000
Cu O = 0,0786 g

Dem Gewicht des Cu O entspricht 21,11 % einwertiges Kupfer. Da dieses, wie oben auseinandergesetzt, nur die Hälfte des einwertigen Kupfers ist, so muß dieser Wert verdoppelt werden. Man erhält so: **42,22 % einwertiges Kupfer** in der trockenen Substanz.

b) Aus der Lösung wurde nun das zweiwertige Kupfer als Sulfid gefällt und als Cu O bestimmt.

Tiegel leer = 8,4249
8,4246

Nach dreistündigem Glühen an der Luft: Tiegel + Cu O = 8,6556 (welcher Wert sich beim Glühen im Kohlendioxydstrom nicht änderte).

Tiegel + Cu O = 8,6556
leer = 8,4246
Cu O = 0,2310 g

Dieser Wert entspricht 62,03 % des zweiwertigen Kupfers.

Hiervon ist aber der Anteil des mit in Lösung gegangenen einwertigen Kupfers (21,11 %) abzuziehen, so daß sich 40,92 % zweiwertiges Kupfer für die trockene Substanz ergeben.

Tabellen

für die Analyse im Alinschen Rohr:

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Verhältnis
Cu	83,50	1,32	1,28
O	16,50	1,03	1

für die Analyse auf nassem Wege:

	Gef. %	Dividiert d, Atomg.	Verhältnis
Gesamtes Cu	83,14	1,31	1,25
O aus Differenz	16,86	1,05	1

Auf Grund der zweiten Analyse enthält die Substanz:

Einwertiges Cu = 42,22 %
Zweiwertiges Cu = 40,92 %

Analyse zu Versuch 5.

Die Analyse im Alinschen Rohr ergab für die trockene Substanz das Verhältnis Cu : O = 1,34 : 1. Auf nassem Wege erhielten wir das Resultat: Cu : O = 1,32 : 1.

Die Wägungszahlen sind folgende:

I. Wasser- und Kupferbestimmung im Alinschen Rohr.

Alinsches Rohr = 25,0138
25,0136

Alinsches Rohr + S = 25,4070
ohne S = 25,0136

Wasserhaltige S = 0,3934 g

Nach dem Glühen:

$Ca\,Cl_2$-Rohr + H_2O = 47,4448
ohne H_2O = 47,4338
H_2O = 0,0110 g

Alinsches Rohr + Cu O = 25,4168
leer = 25,0136
Cu O = 0,4032 g

Cu = 84,28 % **H_2O = 2,79 %**

II. Bestimmung von einwertigem und zweiwertigem Kupfer auf nassem Wege.

Gläschen + S = 5,4412
leer = 5,0420

Wasserhaltige S = 0,3992
abzuziehendes H_2O = 0,0110

trockene S = 0,3882 g

a) Bestimmung des bei der Zersetzung ausgeschiedenen einwertigen Kupfers als Kupferoxyd:

Tiegel leer = 6,9722
6,9722
Tiegel + Cu O = 7,0922
7,0922
Tiegel + Cu O = 7,0922
leer = 6,9722
Cu O = 0,1200 g

Dieser Wert entspricht 24,70 % einwertigen Kupfers.
Dieser Wert verdoppelt = **49,40 % einwertiges Kupfer.**

b) Bestimmung des zweiwertigen Kupfers (wie in voriger Analyse):

Tiegel leer = 8,9324
8,9322

Nach dem Glühen an der Luft:

während 1 Std. = 9,2190
nach 2 Std. = 9,2228
nach 2½ Std. = 9,2228

danach im Kohlendioxydstrom:

nach 2½ Std. = 9,2206
nach 3½ Std. = 9,2206
Tiegel + Cu O = 9,2206
leer = 8,9322
Cu O = 0,2884 g

Diesem Wert entsprechen 59,37 % zweiwertiges Kupfer und nach Abzug der 24,70 % einwertigen Kupfers: **34,67 % zweiwertiges Kupfer.**

Tabellen
für Analyse im Alinschen Rohr:

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Verhältnis
Cu	84,24	1,325	1,34
O	15,76	0,985	1

für Analyse auf nassem Wege:

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Verhältnis
Cu	84,07	1,322	1,32
O	15,93	0,995	1

Auf Grund der Analyse auf nassem Wege ergibt sich für die Substanz:

49,40 % einwertiges Kupfer,
34,67 % zweiwertiges Kupfer.

Zu Versuch 6.

Mit dem Körper wurde eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs versucht und zwar so, daß man den Körper im Schüttelgefäß eines Nitrometers mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das entwickelte Sauerstoffvolumen mißt. Das anfänglich bemerkbare, sehr geringe Volumen war aber nur entstanden infolge einer Temperaturerhöhung und es verschwand nach halbstündigem Stehen vollkommen.

Eine Analyse auf nassem Wege ergab das Verhältnis: Cu : O = 1 : 1,4. Im Alinschen Rohr ergab sie: Cu : O = 1 : 1,26.

Die Wägungszahlen sind folgende:

I. Bestimmungen von Kupfer und Wasser.

Alinsches Rohr = 23,9197
23,9197

Alinsches Rohr + S = 24,1046
ohne S = 23,9197
S = 0,1849 g

Nach dem Glühen:

Alinsches Rohr + Cu O = 24,0800
leer = 23,9197
Cu O = 0,1603 g

$Ca\,Cl_2$-Rohr + H_2O = 47,6156
ohne H_2O = 47,5996
H_2O = 0,0160 g

Wasserhaltige S = 0,1849 g
H_2O = 0,0160 g
Trockene S = 0,1689 g

Cu = 75,82 % **H_2O = 8,65 %**

ii. Bestimmung von einwertigem und zweiwertigem Kupfer auf nassem Wege.

Gläschen + S = 26,3225 g
leer = 25,9253 g
Wasserhaltiges S = 0,3972 g
abzuziehendes H_2O = 0,0343 g
trockene S = 0,3629 g

a) Bestimmung des bei der Zersetzung ausgeschiedenen Kupfers (als Kupferoxyd):

Tiegel leer = 8,9118
8,9118
Tiegel + Cu O = 8,9565
8,9560
8,9560
Tiegel + Cu O = 8,9560
leer = 8,9118
Cu O = 0,0442 g

Diesem Wert entsprechen 9,73 % einwertiges Kupfer. Verdoppelt ergibt sich 19,46 % einwertiges Kupfer.

b) Bestimmung des zweiwertigen Kupfers aus der Lösung (durch Fällen mit H_2S und Bestimmen als Cu O):

Tiegel leer = 18,0290
18,0290
Tiegel + Cu O = 18,3192
18,3180
18,3180

Tiegel + Cu O = 18,3180
leer = 18,0290
Cu O = 0,2890 g

Diesem Wert entsprechen 63,62 % zweiwertiges Kupfer und nach Abzug des Anteiles des einwertigen: 53,89 %. Die Substanz enthält also:

14,96 % einwertiges Kupfer,
53,89 % zweiwertiges Kupfer.

Tabellen

für die Analyse im Alinschen Rohr:

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Verhältnis
Cu	75,83	1,19	1
O	24,17	1,50	1,26

für die Analyse auf nassem Wege:

	Gef. %	Dividiert d. Atomg.	Verhältnis
Cu	73,35	1,15	1
O	26,65	1,66	1,4

Bei Versuch 12 wurde so verfahren, daß eine gewisse Menge der Substanz zur Wasserbestimmung im Vakuumexsikkator diente und eine andere Menge derselben Substanz zur Kupferbestimmung. Aus dem Kupferoxyd und dem Wasserverlust sollte dann das Kupfer bestimmt werden. Aber es zeigte sich, daß das Trocknen im Exsikkator nicht genügte, und da ein Trocknen durch Erhitzen wegen der Zersetzlichkeit des Produktes nicht möglich war, konnte keine sichere Analyse durchgeführt werden.

Es sei nun an einem Zahlenbeispiel erläutert, wie sich die Berechnung des aktiven Sauerstoffs für die einzelnen Produkte gestaltet.

Die Werte für das einwertige und zweiwertige Kupfer erscheinen in der folgenden Berechnung immer in Prozenten Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Die Berechnung des Superoxydsauerstoffs und des Gehaltes an Cupriperoxyd gestaltete sich für Versuch 4 b folgendermaßen:

Die Durchführung der Analyse ist aus den Angaben auf S. 40 zu ersehen. Aus dem Gewicht des Kupferoxyds, das die Bestimmungsform des einwertigen, ausgeschiedenen Kupfers darstellt, ergibt sich ein Wert von 23,76 % Kupferoxydul. Aus den genannten Gründen (siehe S. 40) ist diese Zahl zu verdoppeln und ergibt: **47,52 % Kupferoxydul.**

Von dem Gewicht des Kupferoxyds, das zur Bestimmung des zweiwertigen Kupfers diente, ist nun das aus dem einwertigen Kupfer entstandene Kupferoxyd abzuziehen:

0,2310 g
— 0,0786 g
0,1524 g Kupferoxyd

welches dem von vornherein anwesenden Cu^{II} entspricht. Diese Zahl ergibt für die Substanz 51,23 % Kupferoxyd. Nun muß man die Prozente an Kupferoxydul und Kupferoxyd addieren und von 100 % abziehen:

Cu_2O = 47,52 %
CuO = 51,23 %
98,75 %

100,00 %
98,75 %
1,25 %

So ergeben sich aus der Differenz von 100 **an aktivem Sauerstoff 1,25** %. Nach der Gleichung: 100: 1,25 = 0,2975 (Substanz): x ergibt sich für x = 0,0037 g aktiver Sauerstoff.

Nun gilt die Proportion: O: CuO_2 = 0,0037: x, wobei x die Menge Cupriperoxyd ist, die dem aktiven Sauerstoff entspricht: 16: 95,57 = 0,0037: x; x = 0,0221 g Cupriperoxyd.

Von dem Gewicht des Cupriperoxyds ist nun das Gewicht des aktiven Sauerstoffs abzuziehen, wodurch man die entsprechende Menge Kupferoxyd erhält:

0,0221 g Cupriperoxyd
— 0,0037 g akt. Sauerstoff
0,0184 g Kupferoxyd.

Nun muß man von der Gesamtmenge Kupferoxyd aus dem zweiwertigen Kupfer (d. h. Gewicht des CuO aus dem zweiwertigen Cu reduziert um das dem einwertigen Cu entsprechende Gewicht CuO) diesen letzten Wert für Kupferoxyd abziehen:

0,1524
0,0184
0,1340 g Kupferoxyd,

wodurch man die wirklich in der Substanz anfänglich vorhandene Menge Kupferoxyd bekommt. In Prozenten sind das: 45,04 %. Nun hat man wieder die so erhaltenen Prozentzahlen für Kupferoxydul und Kupferoxyd zu addieren und von 100 abzuziehen und erhält so die Prozente Cupriperoxyd, die in der Substanz vorhanden waren.

$Cu_2O = 47{,}52\ \%$
$+\ CuO = 45{,}04\ \%$
92,56 %

100,00 %
— 92,56 %
7,44 % Cupriperoxyd.

In der Substanz waren also vorhanden:

47,52 % Cu_2O
45,04 % CuO
7,44 % CuO_2.

Natürlich können diese Zahlen nur als annähernde Werte gelten, da es nicht sicher ist, ob beim Lösen in Schwefelsäure nicht der freiwerdende Sauerstoff einen Teil des ausgeschiedenen Kupfers noch oxydiert und dadurch bei der Berechnung die Werte für den Superoxydsauerstoff zu gering, die für das zweiwertige Kupfer aber zu hoch würden.

Nach dem gleichen Schema wurden für Versuch 5 berechnet:

1,01 % Peroxyd-Sauerstoff,
32,06 % Kupferoxyd,
55,62 % Kupferoxydul,
6,12 % Cupriperoxyd.

Für Versuch 6:

10,62 % Peroxyd-Sauerstoff,
14,69 % Kupferoxyd,
21,92 % Kupferoxydul,
63,39 % Cupriperoxyd.

Hiermit wurden die Versuche über die Darstellung eines Cuprosuperoxyds abgebrochen, da es nach Versuch 10 wohl erwiesen sein dürfte, daß das Reaktionsprodukt, wenn es mit

Tabelle VI.

Vers. Nr.	Dargestellt aus:	Temp.	Zeit	Reaktionen mit: verd. H_2SO_4	Flamme	Titan-reaktion	conc. HCl	NaOH	Analysen-Verhältnis Cu	O	Bemerkungen
1	Rotes $Cu_2O + H_2O_2$	Zimmer-tempe-ratur	·/.	·/.	·/.	·/.	·/.	·/.	2	1	
2	Gelbes aufgeschlämmtes Cu_2O + 15 % iges H_2O_2	Zimmer-tempe-ratur	·/.	·/.	Schwär-zung	·/.	·.	·/.	1	1	
3	Filtriertes gelbes Cu_2O + 15 % iges H_2O_2	Zimmer-tempe-ratur	·/.	Gasent-wicklung und Cu-Abscheidung	bildet Cu O	negativ	löslich	gelbes Cu_2O	1	1	mit Jodkali — Jodent-wicklung Entfärbung von Kaliumpermanganat
4a	Gelbes aufgeschlämmtes Cu_2O + 30 % iges H_2O_2	Eiskälte, danach Zimmer-temperat.	3½ Std.	löst sich ohne Cu-Abscheidung	verpufft	positiv	löslich	keine Fällung	1 auf nassem Wege	1,72	
4b	Gelbes aufgeschlämmtes Cu_2O + 30 % iges H_2O_2	Eiskälte	3½ Std.	Gasent-wicklung und Cu-Abscheidung	verpufft nicht	negativ	löslich	gelbes Cu_2O	1,28	1	im Alinschen Rohr
									1,25	1,0	auf nassem Wege
4c	Gelbes getrocknetes Cu_2O + 30 % iges H_2O_2	Zimmer-tempe-ratur	·/.	Gasent-wicklung und Cu-Abscheidung	verpufft nicht	negativ	löslich	gelbes Cu_2O	·/.	·/.	Analyse nicht be-rechnet, da Stopfen verbrannt
5	Gelbes getrocknetes Cu_2O + 30 % iges H_2O_2	Zimmer-tempe-ratur	36 Std.	Gasent-wicklung und Cu-Abscheidung	verpufft nicht	negativ	löslich	gelbes Cu_2O	1,34	1	im Alinschen Rohr
									1,32	1	auf nassem Wege
6	Mehrere Tage altes aufgeschlämmtes Cu_2O + 30 % iges H_2O_2	Eis-kühlung	·/.	Gasent-wicklung und Cu-Abscheidung	verpufft nicht	negativ	verd. HCl bildet gelb-lichweißes CuCl	in conc. HCl gelöst + NaOH gelbes Cu_2O	1	1,26	im Alinschen Rohr
									1	1,4	auf nassem Wege
7	Aufgeschlämmtes Cu_2O + 30 % iges H_2O_2	Eis-kühlung	2½ Std.	löst sich ohne Cu-Abscheidung							
8	Getrocknetes gelbes Cu_2O + 30 % iges H_2O_2	·/.	·/.	Abscheidung von Cu							
9a	Aufgeschlämmtes $Cu_2O + H_2O_2$	Zimmer-tempe-ratur	·/.	löst sich ohne Cu-Abscheidung	·/.	positiv					
9b	Getrocknetes $Cu_2O + H_2O$	Zimmer-tempe-ratur	·/.	Gasent-wicklung und Cu-Abscheidung	verpufft nicht	negativ	löslich	gelbe Fällung von Cu_2O			Nach dem Stehen an der Luft gibt der Körper keine Kupfer-abscheidung mehr
10	Zu aufgeschl. Cu_2O wurde 10 % iges H_2O_2 zufließen gelassen	Zimmer-tempe-ratur	·/.	zunächst bei Tüpfelprobe Cu-Abscheidg., danach keine mehr	·/.	am Ende positiv					
11	Ammoniakalische Kupferoxydul-Lösung + H_2O_2	Selbst-er-wärmung	sofort fil-triert	keine Cu-Abscheidung im Filtrat	·/.	positiv					
12	Amm. Cuprolösung langsam zu eisge-kühltem Perhydrol (verd.)	Eis-kühlung	nicht über Nacht abge-setzt	Auflösung ohne Cu-Abschdg.	·/.	positiv					Die Analysen wurden nicht berechnet, da keine H_2O-Best. möglich war

verdünnter Schwefelsäure eine Abscheidung von metallischem Kupfer gibt, ein Gemisch aus gelbem Kupferoxydul und grünem Cupriperoxyd ist.

Tabelle VI zeigt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

---

6. Versuche über die quantitative Bestimmung von Kupfer durch Eindampfen einer Kupfersulfatlösung und nachfolgendem Ueberführen des Rückstandes in Kupferoxyd durch Glühen an der Luft oder in Kohlendioxyd.

Um zu untersuchen, ob eine quantitative Bestimmung des Kupfers in der oben angegebenen Weise möglich ist, verdampfte ich 5 ccm einer Kupfersulfatlösung bekannten Gehalts in einem gewogenen Tiegel. Hiernach glühte ich den Rückstand 2 Stunden an der Luft und danach 2 Stunden im Kohlendioxydstrom. Beim Glühen im Kohlendioxydstrom nahm das Gewicht ab. Während der Rückstand nach dem Glühen in der Luft 0,1610 g wog, belief sich sein Gewicht nach dem Glühen im Kohlendioxydstrom noch auf 0,1594 g, was einer Abnahme von 0,0016 g entspricht.

Das Ergebnis aus der Zahl 0,1594 g für Kupferoxyd ist **2,548 % Kupfer** gegenüber einem theoretischen Wert von 2,544 % Kupfer.

Wägungszahlen:

Tiegel = 18,0296
18,0283
18,0283

T + Cu O nach zweistündigem Glühen an der Luft: 18,1893, nach abermals 2 Stunden im Kohlendioxydstrom:

18,1870
18,1877
18,1877

Tiegel + Cu O = 18,1877
leer = 18,0283

Cu O = 0,1594 g

Zu einem zweiten Versuch wurde der Rückstand aus 15 ccm derselben Kupferoxydlösung im gewogenen Tiegel an

der Luft und danach im Kohlendioxydstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Und zwar 9 Stunden an der Luft und 5 Stunden im Kohlendioxyd. Nach dem Glühen im Kohlendioxyd zeigte der Tiegel eine Abnahme von 0,0017 g bei einem Kupferoxydgewicht von 0,4811 g nach dem Glühen in Luft.

Wägungszahlen:

Tiegel: 17,9932
17,9932

Nach dem Glühen an Luft:

Tiegel + CuO nach 3 Std. = 18,4943
nach weiteren 5 Std. = 18,4743
nach weiterer 1 Std. = 18,4743

Nach dem Glühen in Kohlendioxyd:

nach 2 Std. = 18,4692
nach einer weiteren Std. = 18,4734
nach einer weiteren Std. = 18,4726
nach einer weiteren Std. = 18,4726
Tiegel + CuO = 18,4726
leer = 17,9932
CuO = 0,4794 g

Aus 0,4794 g CuO berechnetes Ergebnis = 2,554 % Kupfer. Theoretischer Wert = 2,544 % Cu.

Bei einem dritten Versuch wurde eine abgewogene Menge kristallisiertes Kupfervitriol nur im Kohlendioxydstrom während 6 Stunden geglüht:

Theorie = 0,3664 g Cu
Gefunden: 0,367 g Cu

Wägungszahlen:

Tiegel = 24,5008
24,5000
24,5000
Tiegel + Kupfervitriol = 25,9387
leer = 24,5000
S = 1,4387 g

Nach dem Glühen:

Tiegel + CuO = 24,9597
24,9597

CuO = 0,4594 g.

Versuche zur Ueberführung von Kupfersulfür und Kupfersulfid in Kupferoxyd durch Glühen an der Luft und in Kohlendioxyd.

Auf diesem Gebiete wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer von cand. F. Dietel der Versuch gemacht, eine quantitative Bestimmung des Kupfers mit Hilfe der Bestimmung als Kupfersulfür und nachfolgender Ueberführung in Kupferoxyd durch abwechselndes Glühen in Luft und Kohlendioxyd durchzuführen. Hierbei stimmten die von ihm erhaltenen Werte aus der Sulfürbestimmung und der Oxydbestimmung gut überein.

Aus der Sulfürbestimmung erhielt er: 0,4108 % Kupfer und 0,4095 % Kupfer, aus der Oxydbestimmung 0,4102 % Kupfer.

Ich stellte den Versuch nun so an, daß ich vier Bestimmungen mit je 5 ccm Kupferlösung ansetzte, die alle mit Schwefelwasserstoff gefällt wurden. Bestimmung 1 und 2 filtrierte ich je auf einen Filtertiegel mit porösem Tonboden und führte das Sulfid direkt durch Glühen in Luft und Kohlendioxyd in Oxyd über. Bestimmung 3 und 4 dagegen filtrierte ich auf einem Papierfilter, um sie dann getrennt zu veraschen und jede als Sulfür zu bestimmen. Die beiden Sulfürmengen führte ich dann als Bestimmung 3 a und 4 a durch Glühen an der Luft in Oxyd über. Für jede einzelne Bestimmung wurde dann der Wert für Kupfer in Prozenten berechnet. Die mit dem theoretischen Wert am besten übereinstimmenden Ergebnisse erhielt ich aus den Bestimmungen 1, 2 und 4 a, während die Bestimmungen 3 und 4 in ihren Ergebnissen etwas zu hoch sind, ebenso wie 3 a.

Analysenzahlen.

Best. 1. Filtertiegel: 15,5906
15,5906

Nach dem Glühen:

1 ½ Std. in CO_2 = 15,6380
1 ¼ Std. in Luft = 15,6380

Tiegel + Cu O = 15,6380
leer = 15,5906

Cu O = 0,0474 g

Best. 2. Filtertiegel = 16,6904
16,6904

Nach dem Glühen:

Tiegel + Cu O

nach 1 ½ Std. in CO_2 = 16,7364
nach 1 ¼ Std. in Luft = 16,7370

Filtertiegel + Cu O = 16,7370
leer = 16,6904
Cu O = 0,0466 g

Best. 3. Rose-Tiegel = 8,3103
8,3103
R.-Tiegel + Cu_2S = 8,3604
8,3622
8,3618
8,3614
Tiegel + Cu_2S = 8,3604
leer = 8,3103
Cu_2S = 0,0501 g

Best. 4. Rose-Tiegel = 7,9296
7,9296
R.-Tiegel + Cu_2S = 7,9792
7,9860
7,9782
Tiegel + Cu_2S = 7,9782
leer = 7,9296
Cu_2S = 0,0486 g

Best. 3 a. R.-Tiegel + Cu O = 8,3592
8,3592
Cu O = 0,0489 g

Best. 4 a. R.-Tiegel + Cu O = 7,9774
7,9772
Cu O = 0,0478 g

Die Werte sind:

aus Bestimmung 1 = 0,757 % Cu
2 = 0,735 % Cu
3 = 0,800 % Cu
4 = **0,776 % Cu**
3 a = 0,781 % Cu
4 a = 0,760 % Cu

Theorie: 0,763 % Cu.

Während nun nach den Versuchen von Dietel keine Entscheidung zwischen der Oxyd- und der Sulfürmethode betreffs ihrer Genauigkeit möglich ist, so scheint nach den Ergebnissen meiner Versuche die Methode der direkten Ueberführung des Sulfids in Kupferoxyd durch Glühen in Kohlendioxyd und Luft die sichersten Werte zu liefern. Die Ergebnisse bedürfen indessen noch einer weiteren Kontrolle, ehe sie als zuverlässig gelten können.

Lebenslauf.

Am 1. Dezember 1899 wurde ich als Sohn des Rabbiners Dr. S. Feßler zu Halle a. S. geboren und besuchte bis zu meiner Einziehung zum Kriegsdienst im Juni des Jahres 1917 das Reform-Realgymnasium zu Halle a. S., woselbst ich im Dezember 1919 das Abiturientenexamen ablegte.

Zu Beginn des Jahres 1920 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Halle-Wittenberg. Im Jahre 1924 unterbrach ich mein Studium, um eine Stellung als Betriebsführer in einer Montanwachsfabrik anzunehmen. Nach 13 monatlicher Tätigkeit verließ ich diese Stellung, um mein Studium zu beenden und begann unter Leitung des Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Vorländer vorliegende Arbeit, wonach ich im Juli 1927 zum Doktor promovierte.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: Prof. Dr. Vorländer, Weitz, Tubandt, Mie, Erdmann, von Wolff, Schmidt und Ziehen.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Vorländer für seine gütige Unterweisung aussprechen.

Herbert Feßler.